



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**BÁRBARA MARIA CAMPOS SALES**

**CONSUMO DE DIÓXIDO DE CARBONO NA REFORMA DO METANO COM**  
**SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**

**FORTALEZA**

**2012**

BÁRBARA MARIA CAMPOS SALES

CONSUMO DE DIÓXIDO DE CARBONO NA REFORMA DO METANO COM  
SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

FORTALEZA

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

- 
- S155c Sales, Bárbara Maria Campos.  
Consumo de dióxido de carbono na reforma do metano com síntese de nanotubos de carbono /  
Bárbara Maria Campos Sales. – 2012.  
74 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Mestrado (Dissertação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciência, Departamento de  
Química Analítica e Físico-Química, Mestrado em Química, Fortaleza, 2012.  
Área de Concentração: Físico-Química.  
Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.
1. Efeito estufa (atmosfera). 2. Aquecimento Global. 3. Gases poluentes. I. Título.

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

Barbara Maria Campos Sales  
Bárbara Maria Campos Sales

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 29/03/2012

EXAMINADORES:

Antoninho Valentini  
Prof. Dr. Antoninho Valentini  
Universidade Federal do Ceará – UFC

Luiz Constantino Grombone Vasconcelos  
Prof. Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcelos  
Universidade Federal do Ceará – UFC

José Marcos Sasaki  
Prof. Dr. José Marcos Sasaki  
Universidade Federal do Ceará - UFC



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a quem amo com todo o meu entendimento, pela vida, força e capacidade para concluir o mestrado, pois sem Ele nada disso seria possível.

A minha mãe, Ângela Maria Campos Sales, e a minha irmã, Manuela Maria Campos Sales, por todo amor, por estarem sempre ao meu lado, cuidando, torcendo e me apoiando em todas as minhas decisões. Sem esse apoio tudo teria sido diferente.

Ao professor Antoninho, pela orientação, paciência e oportunidade para realizar este trabalho.

A todos os integrantes do Laboratório Langmuir – Laboratório de Adsorção e Catálise: Izabel, Erandir, Bruno, Rômulo, Tiago, Bacana, Moacir, Sebastião, Assis, Hélivio e Samuel, pelo companheirismo, amizade e momentos agradáveis. Vocês são mais que meus amigos, vocês já fazem parte de mim.

Ao amigo Narcisio do Laboratório LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica & Cerâmica (UFSCar), e ao Laboratório de Raios-X (UFC), pela contribuição com as análises realizadas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro com a bolsa de estudos concedida.

Agradeço a todos que ajudaram, direta ou indiretamente, na minha formação pessoal e profissional. Obrigada a todos!

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu”.  
Eclesiastes 3:1

## RESUMO

O consumo de gases causadores do efeito estufa tem sido alvo de pesquisa, pois a sua liberação em excesso tem sido apontada como uma das principais causas do aquecimento global observado nas últimas décadas. O consumo destes gases surge no ambiente acadêmico como uma alternativa promissora no caminho do equilíbrio entre emissões e captação visando a diminuição da sua concentração na atmosfera. A reação de reforma a seco do metano foi estudada variando-se as condições reacionais (temperatura e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) de modo a obter a condição reacional mais indicada (na faixa empregada), para favorecer o consumo dos gases metano e dióxido de carbono com produção de gás de síntese ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ), além de verificar as características do coque depositado na superfície do catalisador. Os catalisadores sintetizados ( $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  e  $\text{NiCo}/\text{SiO}_2$ ) foram caracterizados por absorção atômica, fluorescência de raios-X, isothermas de adsorção de  $\text{N}_2$ , difração de raios-X e redução em temperatura programada. Posteriormente aos testes catalíticos as amostras foram submetidas à análise por oxidação em temperatura programada, espectroscopia Raman, microscopia de transmissão e microscopia de varredura. Os testes catalíticos realizados em diferentes temperaturas (550, 675 e 800°C) e razões  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  (0,5, 2,25 e 4,0) mostram relativa superioridade da amostra  $\text{NiCo}/\text{SiO}_2$  no desempenho catalítico e sugere que nas condições máximas (maior temperatura e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) é possível obter consumo de dióxido de carbono acima de 90% e produção de gás de síntese com razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  próximo da unidade. A análise por oxidação em temperatura programada, assim como a espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura apontaram para a formação de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNTs) e carbono amorfo.

**Palavras-chave:** Dióxido de carbono. Metano. Nanotubos de carbono. Reforma a Seco.



## ABSTRACT

The consumption of greenhouse gas has been subject of research since its excessive liberation has been identified as a major cause of global warming observed in recent decades. In the academic the consumption of these gases emerges as a promising alternative to achieve the balance between its emissions and its consumption in order to minimize its atmospheric concentration. The reaction of the dry reforming of methane was studied by varying the reaction conditions (temperature and  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  ratio) to obtain the most suitable reaction conditions (in the range employed), to promote the consumption of methane and carbon dioxide with production of synthesis gas ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) and to verify the characteristics of the deposited coke on the catalyst surface. The catalysts synthesized ( $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ , and  $\text{Co}/\text{SiO}_2$   $\text{NiCo}/\text{SiO}_2$ ) were characterized by atomic absorption, fluorescence X-Ray,  $\text{N}_2$  adsorption isotherms, X-Ray diffraction and temperature programmed reduction. After the catalytic tests the samples were analyzed by temperature programmed oxidation, raman spectroscopy, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The catalytic tests were conducted at different temperatures (550, 675 and 800°C) and reasons  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  (0.5, 4.0 and 2.25) demonstrates the superiority of the performance sample  $\text{NiCo}/\text{SiO}_2$  catalyst and suggests that in specific conditions (higher temperature and ratio  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) it is possible to use carbon dioxide above 90% and production of synthesis gas with  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio close to unity. Analysis by temperature programmed oxidation, as well as Raman spectroscopy, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy indicated the formation of carbon nanotubes multi-wall (MWNTs) and amorphous carbon.

**Keywords:** Carbon dioxide. Methane. Carbon Nanotubes. Dry Reforming.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Ilustração sobre o Efeito Estufa.....	1
<b>Figura 2</b> - Estrutura das formas elementares do carbono. ....	5
<b>Figura 3</b> - Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos MWNT, DWNT e SWNT.....	7
<b>Figura 4</b> - Representação esquemática. (a) Diagrama ilustrando a formação do nanotubo de carbono; (b) a definição do vetor quiral; (c) os três possíveis tipos de nanotubos de carbono: (i) armchair ( $\theta = 0^\circ$ ); (ii) zigzag ( $\theta = 30^\circ$ ) e (iii) quiral ( $0^\circ < \theta < 30^\circ$ ). ....	8
<b>Figura 5</b> - Densidade de estados eletrônicos para SWNTs semicondutores (a) e metálicos (b). Os estados preenchidos (orbitais $\pi$ ) estão localizados abaixo do nível de Fermi e os estados vazios (orbitais $\pi^*$ ) acima do nível de Fermi.....	10
<b>Figura 6</b> - Reações envolvidas no método Pechini.....	14
<b>Figura 7</b> - Esquema de preparação dos catalisadores. ....	15
<b>Figura 8</b> - Esquema da linha reacional utilizada na reação de reforma a seco do metano. ....	20
<b>Figura 9</b> - Fluorescência de Raios-X das amostras após calcinação a $850^\circ\text{C}/\text{ar}$ .....	23
<b>Figura 10</b> - Isotermas de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ (a) e distribuição do diâmetro de poros (b) para as amostras após a calcinação a $850^\circ\text{C}/\text{ar}$ .....	25
<b>Figura 11</b> - Perfil de Difração de Raios-X das amostras após a calcinação a $850^\circ\text{C}/\text{ar}$ .....	27
<b>Figura 12</b> - Perfis de TPR dos catalisadores após calcinação a $850^\circ\text{C}/\text{ar}$ . ....	30
<b>Figura 13</b> - Conversão de $\text{CH}_4$ com aumento da temperatura para as amostras 10NiSi, 10CoSi e 5Ni5CoSi na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ .....	32
<b>Figura 14</b> - Conversão em função do tempo obtido a partir do planejamento experimental. .	33
<b>Figura 15</b> - Efeito da temperatura e da razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ sobre a conversão catalítica (a) do metano e (b) do dióxido de carbono, para o catalisador 10NiSi.....	34
<b>Figura 16</b> - Efeito da temperatura e da razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ sobre a razão entre hidrogênio e monóxido de carbono, para o catalisador 10NiSi.....	35
<b>Figura 17</b> - Efeito da temperatura e da razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ sobre a conversão catalítica (a) do metano e (b) do dióxido de carbono, para o catalisador 5Ni5CoSi.....	36
<b>Figura 18</b> - Efeito da temperatura e da razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ sobre a razão entre hidrogênio e monóxido de carbono, para o catalisador 5Ni5CoSi. ....	37
<b>Figura 19</b> - Oxidação a Temperatura Programada (TPO) da amostra 5Ni5CoSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais.....	39

<b>Figura 20</b> - Oxidação a Temperatura Programada (TPO) da amostra 10NiSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais.....	41
<b>Figura 21</b> - Espectroscopia Raman das amostras 10NiSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais. ....	42
<b>Figura 22</b> - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) do catalisador 5Ni5CoSi, após teste catalítico realizado em 550°C e razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> igual a 4,0. ....	45
<b>Figura 23</b> - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) do catalisador 5Ni5CoSi, após teste catalítico realizado em 550°C e razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> igual a 4,0. ....	46
<b>Figura 24</b> - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) do catalisador 5Ni5CoSi, após teste catalítico realizado em 800°C e razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> igual a 4,0. ....	47
<b>Figura 25</b> - Tendência da razão I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> em função da temperatura e razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> para o catalisador 10NiSi. ....	49
<b>Figura 26</b> - Teste de estabilidade (50 h) realizado na temperatura de 750°C e razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 3,0 para o catalisador 10NiSi.....	50
<b>Figura 27</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador 10NiSi, após teste catalítico realizado em 750°C e razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> igual a 3,0.....	51
<b>Figura 28</b> - FRX dos novos catalisadores após calcinação a 850°C/ar. ....	52
<b>Figura 29</b> - DRX dos novos catalisadores após calcinação a 850°C/ar. Série com maior teor de níquel. ....	53
<b>Figura 30</b> - TPR dos novos catalisadores após calcinação a 850°C/ar.....	54
<b>Figura 31</b> - Conversão de CH <sub>4</sub> com aumento da temperatura para as amostras com maior teor de níquel, na razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 1.....	55

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> - Composição química dos catalisadores obtidos por espectroscopia de absorção atômica. ....	22
<b>Tabela 2</b> - Resultado dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	26
<b>Tabela 3</b> - Percentagens relativas entre as fases cristalinas calculadas com base no refinamento de Rietveld. ....	28
<b>Tabela 4</b> - Resultados do diâmetro de partícula das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld. ....	29
<b>Tabela 5</b> - Planejamento experimental utilizado para os diferentes catalisadores.....	33
<b>Tabela 6</b> - Relação entre as bandas D e G na análise de espectroscopia Raman.....	43
<b>Tabela 7</b> - Composição química das amostras pós-teste catalítico.....	48
<b>Tabela 8</b> - Composição dos novos catalisadores contendo níquel e cobalto. ....	52
<b>Tabela 9</b> - Resultados do diâmetro de partícula das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld. ....	54

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Emissão de gases e suas consequências .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Processos de reforma do metano .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Tipos de catalisadores.....</b>	<b>4</b>
<b>1.4 Carbono e suas formas alotrópicas .....</b>	<b>5</b>
<b>1.5 Nanotubos de carbono .....</b>	<b>6</b>
<i>1.5.1 Estrutura dos nanotubos de carbono.....</i>	<i>8</i>
<i>1.5.2 Propriedades dos nanotubos de carbono.....</i>	<i>10</i>
<i>1.5.3 Síntese de nanotubos de carbono.....</i>	<i>12</i>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Objetivo geral.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>13</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1 Síntese dos catalisadores .....</b>	<b>14</b>
<b>3.2 Caracterização dos catalisadores .....</b>	<b>16</b>
<i>3.2.1 Espectroscopia de absorção atômica (EAA) .....</i>	<i>16</i>
<i>3.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX).....</i>	<i>16</i>
<i>3.2.3 Difração de raios-X (DRX) .....</i>	<i>16</i>
<i>3.2.4 Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> .....</i>	<i>17</i>
<i>3.2.5 Redução a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>) .....</i>	<i>18</i>
<i>3.2.6 Oxidação a Temperatura Programada (TPO) .....</i>	<i>18</i>
<i>3.2.7 Espectroscopia Raman .....</i>	<i>19</i>
<i>3.2.8 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) .....</i>	<i>19</i>
<i>3.2.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) .....</i>	<i>19</i>
<i>3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</i>	<i>20</i>
<b>3.3 Testes catalíticos.....</b>	<b>20</b>

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>4.1 Espectroscopia de absorção atômica (EAA).....</b>	<b>22</b>
<b>4.2 Fluorescência de raios-X (FRX) .....</b>	<b>23</b>
<b>4.3 Isotermas de adsorção de nitrogênio.....</b>	<b>24</b>
<b>4.4 Difração de raios-X pelo método dos pós (DRX) .....</b>	<b>26</b>
<b>4.5 Redução a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>) .....</b>	<b>29</b>
<b>4.6 Reforma a seco do metano .....</b>	<b>31</b>
<b>4.7 Oxidação a Temperatura Programada (TPO).....</b>	<b>39</b>
<b>4.8 Espectroscopia Raman .....</b>	<b>41</b>
<b>4.9 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) .....</b>	<b>44</b>
<b>4.10 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) .....</b>	<b>48</b>
<b>4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>50</b>
<b>4.12 Efeito da Adição do Cobalto .....</b>	<b>51</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>57</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>58</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Emissão de gases e suas consequências

A liberação de gases poluentes na atmosfera tem sido um assunto exaustivamente explorado na atualidade, devido principalmente ao fenômeno do aquecimento global que é atribuído ao efeito estufa. Tal fenômeno ocorre naturalmente na atmosfera terrestre, em que parte da radiação solar refletida pela superfície terrestre, é absorvida pelos gases do efeito estufa, por exemplo,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $SO_2$ , e absorvem luz visível, que decaindo do estado excitado, emite radiação infravermelha (calor), aquecendo a superfície terrestre, conforme mostrado na Figura 1. De modo que este processo é de vital importância para a manutenção da temperatura do planeta. No entanto, o processo pode ser intensificado se houver um excesso da liberação desses gases, ocasionando o chamado aquecimento global.

**Figura 1** - Ilustração sobre o Efeito Estufa.



Fonte: <http://www.rudzerhost.com/ambiente/estufa.htm>.

Dentre os principais gases responsáveis pelo fenômeno anteriormente citado, encontram-se o metano e o dióxido de carbono. A contribuição para o aumento da concentração desses gases na atmosfera pode ser oriundo de várias fontes, dentre elas

encontram-se o uso de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), as queimadas e a agricultura.

Há registros de que após a Revolução Industrial, em meados do século XVIII, houve um aumento da emissão dos gases do efeito estufa devido ao avanço tecnológico ocorrido com a mecanização dos sistemas de produção e uso crescente de combustíveis fósseis em diversos setores. De modo que houve um incremento da concentração desses gases, passando de valores pré-industriais de 280 ppm a 349 ppm de CO<sub>2</sub> e 715 ppb a 1774 ppb de CH<sub>4</sub> em 2005 (IPCC, 2007).

Deste modo, as atividades humanas, como o uso intenso dos combustíveis fósseis, a realização de queimadas e a agricultura, contribuíram para o aumento de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> na atmosfera. Este aumento pode trazer consequências como:

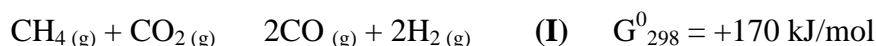
- a) aquecimento global;
- b) aumento do nível do mar;
- c) diminuição do suprimento de água doce;
- d) maior número de ciclones;
- e) tempestades de chuvas e neves fortes e mais frequentes;
- f) forte e rápido ressecamento do solo.

O aumento da emissão desses gases poluentes causa alterações no clima, tal fato tem sido evidenciado através da observação de uma sucessão de altas temperaturas ao longo dos últimos anos, sendo que um dos anos em que se registraram temperaturas mais altas foi o de 1997 (WARMING, 2009). Devido a essas alterações climáticas, governantes e cientistas reuniram-se com o objetivo de promover o controle do uso dos gases responsáveis pelas mudanças no clima. As conferências realizadas culminaram com a assinatura do Protocolo de Kyoto em 1997, ocorrida na cidade de Kyoto, Japão. Tal acordo somente entrou oficialmente em vigor em 2005 de modo que prevê uma redução total das emissões de 5,2% entre 2008 e 2012 em comparação aos níveis de 1990. Após o Protocolo de Kyoto ter entrado em vigor, ocorreram outras reuniões, a fim de renovar o protocolo ou realizar a criação de outro acordo. No entanto, na última conferência (2011), ocorrida em Durban na África do Sul, lançou-se a proposta para um futuro acordo para entrar em vigor até 2020.

O dióxido de carbono e o metano, como citado anteriormente, são apontados como principais responsáveis pelo efeito estufa e aquecimento global. Desde então, esforços têm sido realizados de modo a atingir esse objetivo (FIGUEROA *et al.*, 2008). Dentre esses gases o metano é passível de utilização como fonte energética. No entanto, o CO<sub>2</sub> é, relativamente, a forma mais estável “degradada” do carbono, dificultando assim sua



utilização. No entanto, uma das possíveis formas de utilizá-los, reduzindo assim também a sua emissão, é através da reforma a seco do metano, como mostrado na reação **(I)**.



Nesse processo, além de ocorrer consumo de dióxido de carbono, há produção de hidrogênio (PINHEIRO *et al.*, 2009), utilizado industrialmente em refinaria de petróleo, na síntese de amônia ou ainda em células a combustíveis. Outro produto de interesse é o gás de síntese (VALENTINI *et al.*, 2003), mistura de H<sub>2</sub> e CO, que pode ser convertido em outros produtos como metanol e hidrocarbonetos através do processo Fischer-Tropsch (DRY, 2002; ROSTRUP-NIELSEN, 2000).

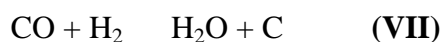
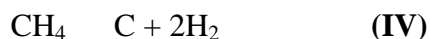
## 1.2 Processos de reforma do metano

As reações que envolvem a conversão do metano têm sido bastante estudadas (KEULEN *et al.*, 1997; VALENTINI *et al.*, 2003; CHRISTOFOLETTI; ASSAF, J.; ASSAF, E.; 2005) em virtude de os produtos obtidos através deste serem de grande aplicabilidade industrial. Dentre essas aplicações encontra-se a produção de hidrogênio e de gás de síntese. Os processos que envolvem a conversão do gás natural, cujo principal constituinte é o metano, são a reforma a seco **(I)**, reforma a vapor **(II)** e oxidação parcial do metano **(III)**.



Industrialmente a reação de reforma a vapor do metano **(II)** é a utilizada para obtenção de hidrogênio e gás de síntese. No entanto, o processo utilizando o dióxido de carbono (reforma a seco - **I**) apresenta-se com mais vantagens em relação às demais reações (vapor e oxidação parcial - **III**), uma vez que é produzida uma baixa razão H<sub>2</sub>/CO (1:1 ou menor). Tornando o processo interessante visto que uma menor razão H<sub>2</sub>/CO é necessária para produção de compostos oxigenados (ROSS *et al.*, 1996; WANG; LU, 1996), além de possibilitar o consumo dos gases de efeito estufa.

A reação principal (I) é resultante das reações IV e VIII e pode ser acompanhada de reações paralelas (V, VI e VII).



As reações de formação de carbono (IV, VI, VII e VIII – reação de Boudouard), de modo geral são indesejáveis, pois o coque deposita-se na superfície do catalisador, obstruindo os poros do material, causando o processo de desativação. Porém, é interessante estudar o tipo de carbono formado durante o processo catalítico, visando à produção de nanotubos de carbono.

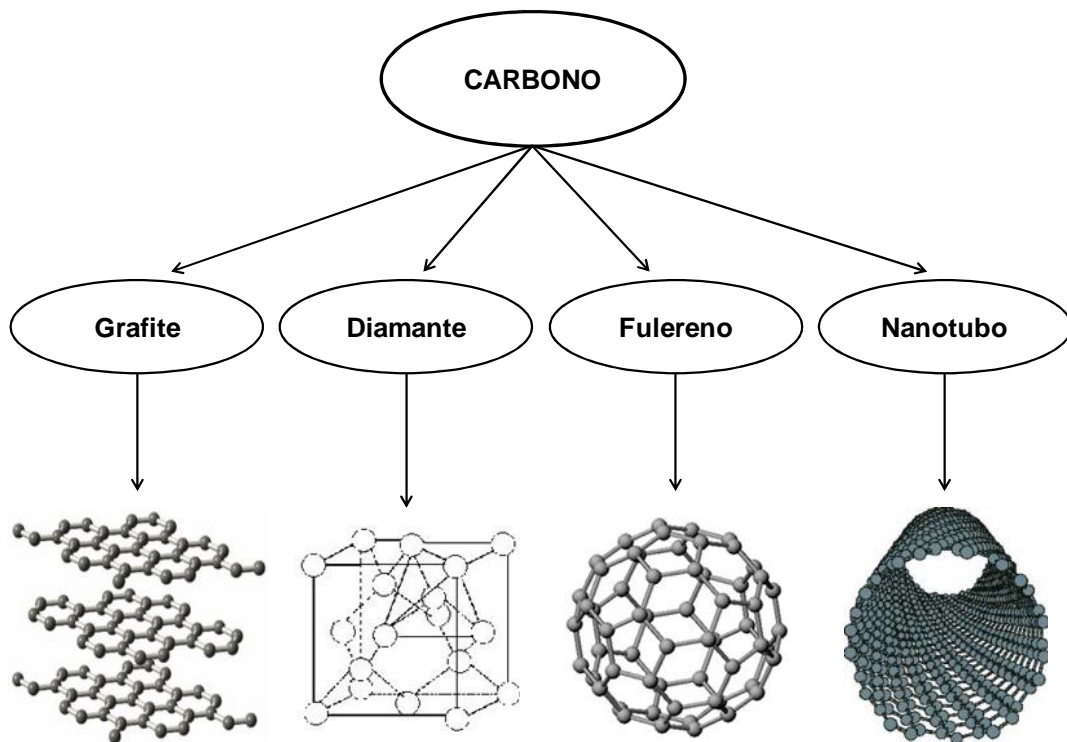
### 1.3 Tipos de catalisadores

Estudos realizados por pesquisadores (DAMYANOVA; BUENO, 2003; POMPEO *et al.*, 2005), com diferentes tipos de catalisadores, na reação de reforma do metano, indicam que materiais a base de níquel e cobalto destacam-se por serem ativos além de possuírem um baixo custo ao comparar-se com catalisadores contendo metais nobres como a platina ou paládio. Porém esses materiais de menor custo apresentam o problema de desativação acentuada, a qual é devida principalmente a formação de coque na superfície do catalisador modificando sua morfologia e obstruindo o acesso do reagente ao sítio ativo. Por outro lado, estudos mostram que, dependendo dos procedimentos reacionais, é possível formar coque com diferentes formas de organização do carbono, na superfície do catalisador, e dentre estes se encontra o nanotubo de carbono (ALMEIDA *et al.*, 2005), os quais também são de interesse industrial devido às suas propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas (PARADISE; GOSWAMI, 2007).

## 1.4 Carbono e suas formas alotrópicas

O carbono pode possuir diferentes formas alotrópicas a depender do modo que esses carbonos estão ligados, criando deste modo estruturas com propriedades distintas entre si, como por exemplo, o grafite, o diamante, o fulereno e os nanotubos, conforme indicado na Figura 2. Esta diversidade ocorre porque no átomo de carbono, com a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , os orbitais de valência  $2s$  e  $2p$  podem misturar-se de modo a formar três orbitais híbridos:  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ .

**Figura 2** - Estrutura das formas elementares do carbono.



Fonte: Próprio autor.

O grafite é formado a partir da sobreposição das folhas de *grafeno* (DRESSELHAUS; JORIO; SAITO, 2010.) que estão unidas por interações fracas do tipo Van der Waals. No grafeno, cada átomo de carbono com hibridização  $sp^2$ , se liga a outros três formando espacialmente uma rede bidimensional de anéis hexagonais. No diamante, cada átomo de carbono, com hibridização  $sp^3$ , se liga a outros quatro formando um arranjo espacial tetraédrico dando origem a uma estrutura tridimensional fazendo com que o diamante seja extremamente rígido e estável.

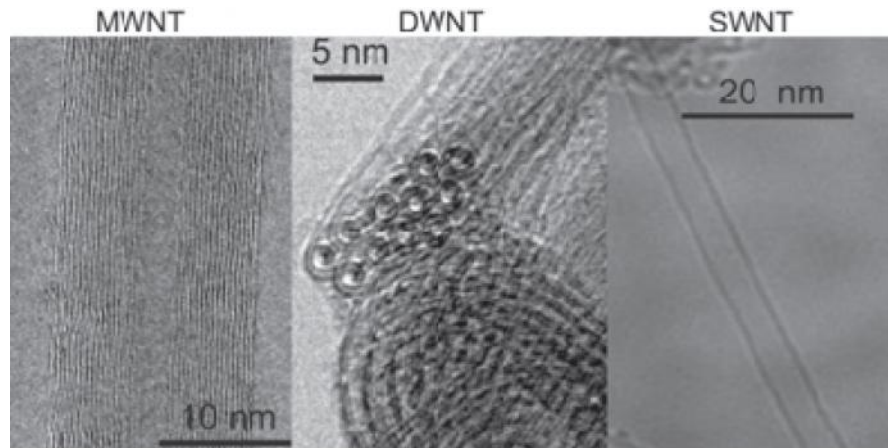
A pouco mais de vinte anos, conhecia-se apenas essas duas formas de carbono (grafite e diamante), porém em 1985, Kroto *et al.* (1985, p. 162) descobriram outro isômero do carbono, os fulerenos. Estes por sua vez, possuem estruturas fechadas, convexas, compostas por faces pentagonais e hexagonais, formadas por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . A forma mais convencional possui 60 átomos de carbono ( $C_{60}$ ) apresentando uma estrutura semelhante a uma bola de futebol.

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos desencadeou uma busca por outras estruturas fechadas de carbono, de modo que em 1991, Sumio Iijima (1991, p. 56) tentava reproduzir essas estruturas por descarga de arco, porém ele apresentou um novo tipo de estrutura, a qual ele chamou de nanotubos de carbono, devido a sua morfologia tubular com dimensões nanométricas.

### **1.5 Nanotubos de carbono**

Desde sua descoberta, os nanotubos de carbono têm sido alvo de estudos (ROMERO *et al.*, 2002), pois apresentam propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas muito interessantes (DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, 2001) que são determinadas pelo diâmetro destes materiais e pela forma como os hexágonos de átomos de carbono se orientam em relação ao eixo do tubo (ROMERO *et al.*, 2002). Os nanotubos podem ser classificados de acordo com o número de camadas: Nanotubos de parede simples (“single-wall carbon nanotubes – SWNTs”) e parede múltipla (“multi-wall carbon nanotubes – MWNTs”). Existe ainda um tipo especial de MWNT, o nanotubo de parede dupla (double-wall carbon nanotubes – DWNTs). A Figura 4 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de MWNTs, DWNTs e SWNTs respectivamente (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

**Figura 3** - Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos MWNT, DWNT e SWNT.



Fonte: SOUZA FILHO; FAGAN, 2007.

Existem na literatura diversos métodos de síntese de nanotubos de carbono, devendo-se destacar a descarga em arco, a vaporização assistida por laser e a deposição química catalítica a vapor. O método de deposição química catalítica a vapor é a técnica mais promissora para a produção em larga escala, visto que o custo de produção dos nanotubos de carbono é menor, quando comparado aos demais métodos (DAI *et al.*, 1996; COLOMER *et al.*, 1999; KONG *et al.*, 1998).

Idealmente, o nanotubo de carbono é formado a partir do enrolamento de uma folha de grafeno (DRESSELHAUS; JORIO; SAITO, 2010), formando um cilindro. O diâmetro interno dessas estruturas pode variar entre 0,4 e 2,5 nm e o comprimento pode chegar a alguns milímetros. A razão comprimento/diâmetro na maioria dos casos atinge valores entre 100 e 1000 sendo deste modo, considerados como sistemas unidimensionais.

Os nanotubos constituídos de múltiplas camadas (MWCNTs) podem ser considerados como sendo formados por nanotubos de parede simples concêntricos apresentando uma separação entre suas camadas de aproximadamente 0,34 nm e diâmetro interno próximo de 1 nm. O número de camadas pode variar de duas a centenas e seu diâmetro externo pode chegar a 100 nm. Esses nanotubos concêntricos são mantidos juntos através de interações do tipo Van der Waals, podendo ocorrer eventualmente ligação entre essas camadas, ocasionado, por exemplo, pela presença de defeitos. Isso pode ser verificado sob o uso da técnica de espectroscopia Raman. Essa técnica é fundamental no estudo de nanotubos de carbono, pois o seu uso permite o entendimento das propriedades eletrônicas e óticas dos nanotubos.

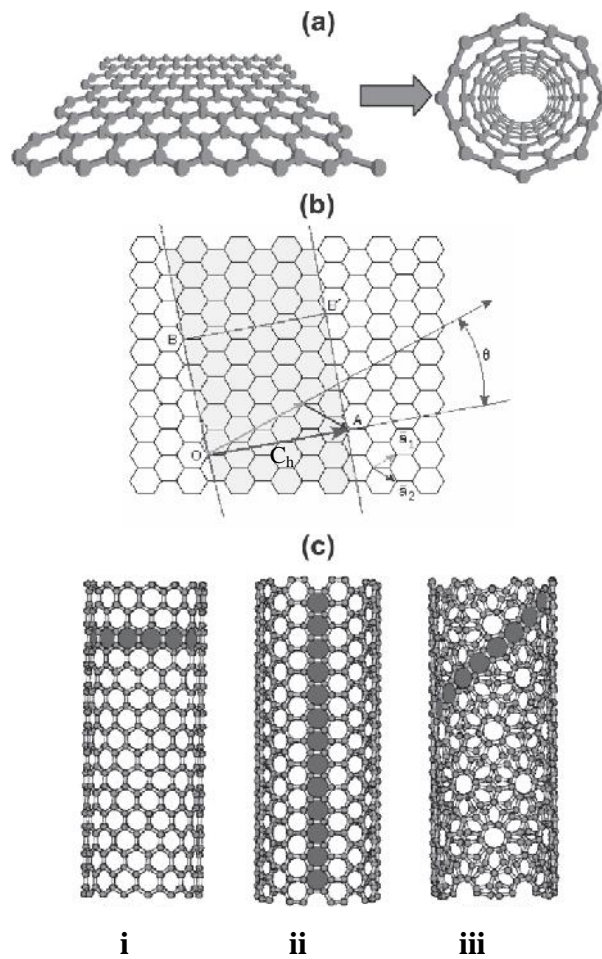
### 1.5.1 Estrutura dos nanotubos de carbono

O enrolamento da folha de grafeno (**Figura 4a**), de modo a formar o nanotubo, pode ocorrer de várias formas a depender da direção que esse enrolamento ocorre (**Figura 4b e 4c**). Deste modo, a estrutura dos nanotubos de carbono é definida por um vetor  $C_h$  e um ângulo quiral  $\theta$  (BELIN; EPRON, 2005). O vetor quiral  $C_h$  é descrito pela equação (1):

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

Sendo  $n$  e  $m$  números inteiros positivos e  $a_1$  e  $a_2$  vetores unitários do retículo do grafeno.

**Figura 4** - Representação esquemática. (a) Diagrama ilustrando a formação do nanotubo de carbono; (b) a definição do vetor quiral; (c) os três possíveis tipos de nanotubos de carbono: (i) armchair ( $\theta = 0^\circ$ ); (ii) zigzag ( $\theta = 30^\circ$ ) e (iii) quiral ( $0^\circ < \theta < 30^\circ$ ).



Fonte: SOUZA FILHO; FAGAN, 2007.

O vetor quiral  $C_h$ , conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal em que cada par de inteiros  $(n,m)$  determina um dos três possíveis tipos de nanotubos de carbono: (i) quando  $n = m$  o nanotubo é denominado armchair ( $\theta = 0$ ); (ii) quando  $m = 0$  é dito zigzag ( $\theta = 30^\circ$ ) e quando  $n \neq m$  é chamado quiral e possui um valor entre  $0$  e  $30^\circ$ . O comprimento do vetor quiral é a circunferência do nanotubo e é descrito de acordo com a equação (2):

$$c = |C| = a (n^2 + nm + m^2)^{1/2} \quad (2)$$

Onde  $a$  é o comprimento do vetor  $a_1$  ou  $a_2$  e está relacionado com a ligação carbono-carbono ( $a_{c-c}$ ) na folha de grafeno. Sabendo que a ligação carbono-carbono possui um comprimento de  $1,42 \text{ \AA}$  em átomos com hibridização  $sp^2$ , o valor de  $a$ , é dado a seguir:

$$a = |a_1| = |a_2| = 3^{1/2} \times a_{c-c} = 3^{1/2} \times 1,42 = 2,46 \text{ \AA}$$

Deste modo, determina-se o valor do diâmetro do nanotubo a partir da equação (3):

$$d = |C_h| / \pi = a (n^2 + nm + m^2)^{1/2} / \pi \quad (3)$$

O cálculo do diâmetro negligencia os efeitos da curvatura no comprimento de ligação C-C e é válido para nanotubos com diâmetros maiores que  $1,0 \text{ nm}$ .

O ângulo quiral ( $\theta$ ) é também obtido a partir dos índices  $n$  e  $m$  e é definido pela equação (4):

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \quad (4)$$

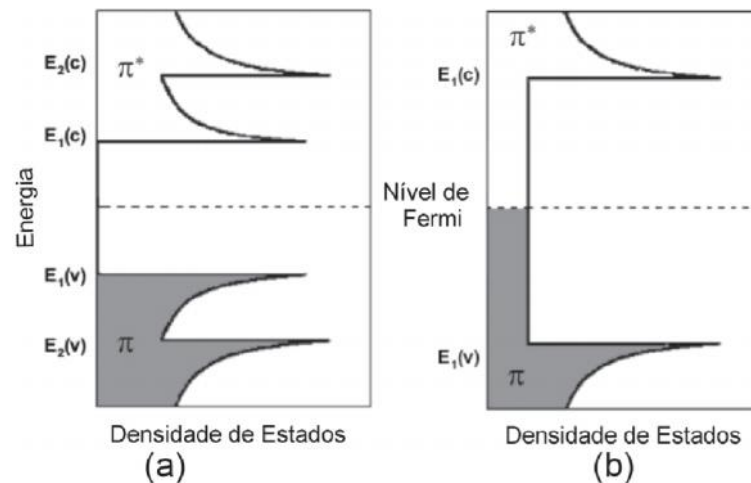
Assim, o ângulo quiral ( $\theta$ ) é definido como o ângulo entre os vetores  $C_h$  e  $a_1$  com valores de  $\theta$  no intervalo  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ , devido a simetria hexagonal de rede. A maneira como a folha de grafeno se enrola determina a quiralidade do nanotubo de modo a definir o tipo de tubo (armchair, zigzag ou quiral) formado.

### 1.5.2 Propriedades dos nanotubos de carbono

As propriedades dos nanotubos estão diretamente ligadas a sua quiralidade e diâmetro. A quiralidade do tubo determina as suas propriedades eletrônicas, pois influencia diretamente na localização das bandas de valência e condução das nanoestruturas. Deste modo, os diferentes tipos de nanotubo de carbono (armchair, zigzag ou quiral), apresentam propriedades semicondutoras ou metálicas. Os tubos do tipo armchair são metálicos ao passo que os zigzag e quiral podem ser metálicos ou semicondutores.

Em geral, o caráter metálico ou semicondutor do nanotubo é determinado pelos índices  $n$  e  $m$ . Devido às propriedades de simetria do grafeno (SAITO; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M., 1998; BARROS *et al.*, 2006) tem-se a seguinte classificação: caso a diferença  $n - m$  seja múltiplo de 3, o nanotubo é semicondutor de “gap” (separação entre as bandas de valência e condução) quase nulo, se  $n - m$  não for múltiplo de 3, o nanotubo é semicondutor e se  $n = m$  o nanotubo é metálico. A Figura 5 mostra a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo semicondutor (5a) e de um nanotubo metálico (5b).

**Figura 5** - Densidade de estados eletrônicos para SWNTs semicondutores (a) e metálicos (b). Os estados preenchidos (orbitais  $\pi$ ) estão localizados abaixo do nível de Fermi e os estados vazios (orbitais  $\pi^*$ ) acima do nível de Fermi.



Fonte: SOUZA FILHO; FAGAN, 2007.

Devido à quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do nanotubo, a densidade de estados apresenta picos, deixando o sistema 1D com características quase moleculares. Os picos na banda de valência ( $E_1(v)$ ,  $E_2(v)$ ,...) e de condução ( $E_1(c)$ ,  $E_2(c)$ ,...) são chamados de singularidades de van Hove. Para os nanotubos semicondutores, os



estados preenchidos (estados de valência  $\sigma$ ) estão localizados abaixo do nível de Fermi e existe uma lacuna de energia (“gap”) entre o primeiro estado preenchido da banda de valência e o primeiro estado vazio (estados de valência  $\sigma^*$ ) da banda de condução. Para os nanotubos metálicos, o nível de Fermi é ocupado e não existe lacuna de estados entre os níveis vazios e preenchidos (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Além das propriedades eletrônicas, merecem destaque as propriedades mecânicas. A força da ligação  $sp^2$  entre os átomos de carbono faz com que os nanotubos sejam, teoricamente, um dos materiais mais duros e resistentes conhecidos atualmente. Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, os nanotubos estão sendo utilizados em nanoeletrônica, sendo possíveis candidatos a substituição de silício em transistores (MCEUEN; FUHRER; PARK, 2002; AVOURIS, 2007).

As propriedades descritas acima podem ser afetadas por defeitos estruturais como, por exemplo, a substituição de hexágonos por heptágonos ou pentágonos, ou pela presença de impurezas que são introduzidas na estrutura durante ou após a etapa de síntese. Já no caso de nanotubos de múltiplas camadas é mais difícil prever suas propriedades eletrônicas, pois o enrolamento das camadas de grafeno pode variar ao longo das diferentes camadas e, além disso, a alta complexidade da estrutura aumenta a possibilidade da presença de defeitos.

Existem ainda as propriedades vibracionais e óticas que também são muito importantes no entendimento das propriedades dos nanotubos. Essas propriedades são definidas pela estrutura atômica. Uma das técnicas mais utilizadas no estudo dos nanotubos é a espectroscopia Raman. Essa técnica permite o estudo dos mais variados tipos de nanotubos de carbono e é caracterizada pela presença de picos, sendo que associado a cada pico existe uma grande riqueza de fenômenos agregados à estrutura vibracional e eletrônica do nanotubo.

Os modos vibracionais mais estudados são (DRESSELHAUS *et al.*, 2002): (a) o modo radial de respiração (RBM), ocorre na região com baixo número de onda sendo mais evidenciado em SWNTs. O número de onda está relacionado com o diâmetro do tubo; (b) a banda G, que ocorre entre  $1400$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , fornece dados sobre o caráter metálico ou semicondutor do nanotubo (PIMENTA *et al.*, 1998); (c) a banda D é o modo proveniente da desordem estrutural e só aparece devido à quebra de simetria translacional do nanotubo, a qual pode ser originada pela presença de um defeito ou de uma ligação com alguma molécula (DRESSELHAUS *et al.*, 2002; PIMENTA *et al.*, 1998).

### 1.5.3 Síntese de nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono podem ser sintetizados por processos em que se utilizam alta temperatura e baixa temperatura. Os métodos mais utilizados na obtenção de Nanotubos de Carbono são: descarga por arco, vaporização assistida por laser e deposição química catalítica a vapor (CVD). Métodos de descarga por arco e vaporização assistida por laser são baseados na condensação de átomos de carbonos gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. A temperatura de evaporação envolvida em tais processos aproxima-se da temperatura de fusão do grafite, de 1000 a 3000 C (YELLAMPALLI, 2011).

O método de CVD, do inglês “Chemical Vapor Deposition”, é considerado como um processo de baixa temperatura. Este se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente, é realizada em temperaturas abaixo de 1000 C. O mecanismo de crescimento do nanotubo de carbono é baseado na dissociação de moléculas a base de carbono e que são catalisadas por um metal de transição, geralmente Ni, Fe ou Co (GAVILLET *et al.*, 2002; DECK; VECCHIO, 2005; ESCONJAUREGUI; WHELAN; MAEX, 2009).

Diante desse contexto, seria interessante desenvolver uma metodologia ou condições experimentais de modo que fosse possível combinar a produção de um material de elevado valor comercial com o benefício ambiental. Com esse objetivo, catalisadores foram sintetizados contendo níquel e cobalto dispersos em sílica, com o intuito de serem aplicados na reação de reforma a seco do metano. Através da variação da temperatura da reação e composição da mistura reacional (razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ), objetivou-se investigar a melhor condição para obter o máximo consumo de dióxido de carbono com produção de gás de síntese; adicionalmente, conduzir o teste reacional de modo que o carbono depositado no catalisador seja na forma de nanotubos (nanotubos de carbono), preferencialmente ao carbono amorfo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Consumir dióxido de carbono e produzir nanotubos de carbono a partir da reforma a seco do metano.

### **2.2 Objetivos específicos**

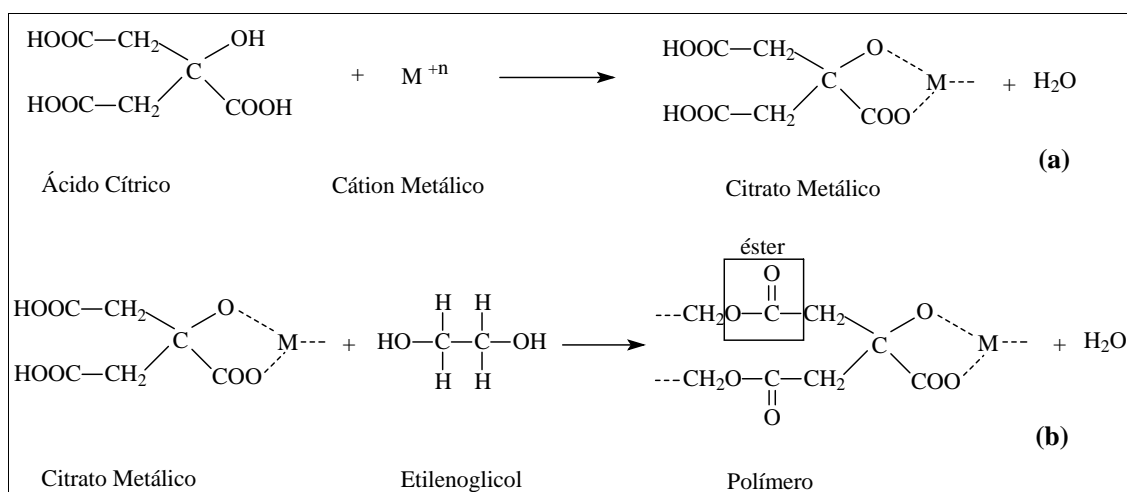
1. Verificar o efeito da temperatura e composição reacional no processo reacional;
2. Analisar qualitativa e quantitativamente o carbono depositado no catalisador, após os testes catalíticos.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Síntese dos catalisadores

Com a finalidade de sintetizar catalisadores sólidos compostos de níquel e cobalto dispersos em óxido de silício, os materiais foram preparados segundo o método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos. Este método de preparação consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Si}^{4+}$ ) com ácido cítrico em solução aquosa (Figura 6a) e posterior polimerização utilizando etilenoglicol (Figura 6b) através de uma reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o agente polimerizante (CARREÑO et al., 2002). O esquema do procedimento de preparação dos materiais encontra-se na Figura 7.

**Figura 6** - Reações envolvidas no método Pechini.

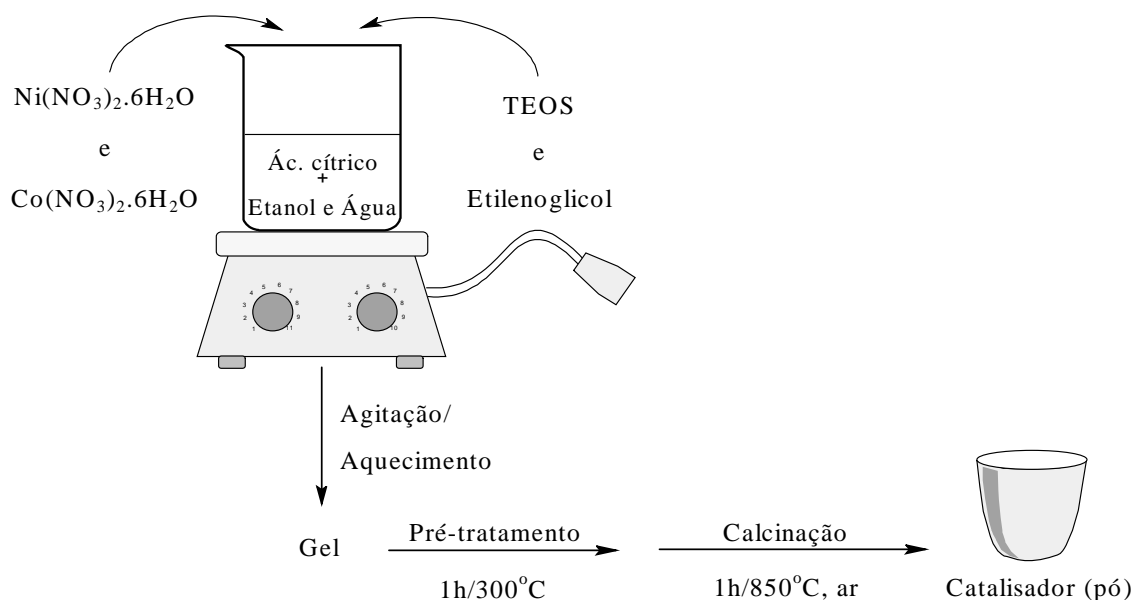


Fonte: SANTOS, 2002.

Para preparar os catalisadores, utilizou-se nitrato de níquel hexahidratado  $\{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  (Vetec, 97%), nitrato de cobalto hexahidratado  $\{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  (Isofar, 98,0%), tetraetilortosilicato (TEOS)  $\{\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}\}$  (Aldrich, 99,0%), ácido cítrico monohidratado (AC)  $\{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$  (Vetec, 99,5%) e etilenoglicol (EG)  $\{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\}$  (Vetec, 99,5%) como precursores dos metais. Inicialmente dissolveu-se o AC em solução etanólica (aquosa, 50%), seguida da adição dos nitratos de níquel e cobalto. O sistema foi mantido sob agitação a temperatura ambiente durante uma hora. Posteriormente adicionou-se o TEOS, e o

sistema foi mantido a 60°C por mais quatro horas, sendo somente então adicionado o etilenoglicol, seguido de aquecimento a 90°C até a mistura atingir a consistência de um gel.

**Figura 7** - Esquema de preparação dos catalisadores.



Fonte: Próprio autor.

O gel obtido foi submetido ao tratamento térmico primeiramente no forno mufla, em que inicialmente fez-se um pré-tratamento, para eliminar a matéria orgânica e água, a 400°C durante uma hora, depois calcinado a 850°C no forno tubular por uma hora, sob fluxo de ar. Obtendo-se deste modo o catalisador na forma de pó.

Foram sintetizados catalisadores visando obter-se 10% em massa dos metais Ni ou Co dispersos em óxido de silício, estes materiais foram denominados 10NiSi e 10CoSi; outra amostra contendo 5% de Ni e 5% de Co dispersos em óxido de silício, sendo designado 5Ni5CoSi.

Devido aos resultados observados com os catalisadores citados acima, conduziu-se a síntese de uma nova série de catalisadores, visando verificar o efeito da adição do cobalto no catalisador de níquel, ou seja, variando-se o teor de cobalto mantendo um total de 5% em massa.

## **3.2 Caracterização dos catalisadores**

### ***3.2.1 Espectroscopia de absorção atômica (EAA)***

A análise de espectroscopia de absorção atômica (EAA) é bastante utilizada na determinação dos teores de elementos de caráter metálico presentes em amostras. O princípio da técnica fundamenta-se no fato de que: átomos no estado gasoso são capazes de absorver radiação fornecida por uma chama e emitir em uma frequência específica característica de cada átomo, sendo a quantificação realizada através dos princípios da lei de Lambert Beer.

A análise foi realizada utilizando uma chama alimentada de ar/acetileno com um fluxo de 13,5 L/min de ar, 2 L/min de acetileno e chama com 13,5 mm de altura. A abertura da amostra foi realizada com ácido nítrico.

### ***3.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX)***

A técnica fluorescência de raios-X (FRX) é um método analítico multielementar e não destrutivo usado para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios-X característicos, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas (CUNHA E SILVA *et al.*, 2004).

A análise foi realizada no equipamento da marca Rigaku, modelo ZSX mini II utilizando-se como condições de operação 40KV, 1,2 mA e tubo de Pd.

### ***3.2.3 Difração de raios-X (DRX)***

A técnica de difração de raios-X é um método que permite estudos de estruturas cristalinas, nos casos de compostos simples e de simetria elevada. Utiliza radiação monocromática de comprimento de onda ( $\lambda$ ) específica, a qual depende da fonte. A técnica consiste no fenômeno da difração em que os raios-X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda da mesma ordem de grandeza do espaçamento dos átomos da rede cristalina sendo possível retirar informações a respeito da estrutura do material sintetizado. Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes,

originando o fenômeno de difração. A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação A), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração ( $\theta$ ) e a distância ( $d$ ) entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (CULLITY, 1978):

$$n\lambda = 2d(hkl) \sin \theta \quad (\text{A})$$

Sendo:

$n$  = número inteiro de comprimento de onda;

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X incidentes

$\theta$  = ângulo de Bragg;

$d$  = distância entre os planos inter-reticulares;

$hkl$  = índices de Miller,  $hkl$ , são números inteiros.

Dentre as vantagens do uso de difração de raios-X para caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois conjunto de picos medidos é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por mistura de fases e uma análise quantitativa dessas fases através da intensidade dos picos (RYU *et al.*, 2008).

Na análise de difração de raios-X (DRX) utilizou-se um difratômetro X'Pert Pro MPD da Panalytical com uma óptica para o feixe incidente que consiste de um espelho parabólico e monocromador de Ge que produz feixe altamente paralelo e monocromático. O tubo de raios-X de cobalto com comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 1,78896 Å foi operado com 40kV e 30 mA, a amostra foi analisada em um intervalo angular  $2\theta$  de 10° a 80°.

### 3.2.4 Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, para a determinação da área específica, volume de poros e diâmetro de poros do catalisador foi realizada utilizando-se o equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) Micromeritics Instrument Corporation, usando 60 mg da amostra.

### 3.2.5 Redução a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Esta técnica é bastante utilizada nos estudos relativos à caracterização de catalisadores, pois através dos perfis de TPR é possível obter informações a respeito dos estágios de redução do material à medida que ocorre o aumento da temperatura. Além disso, as interações entre os metais e metal-suporte, entre outros fatores como a influência dos precursores e do suporte nas propriedades do catalisador, podem ser investigados.

A técnica consiste em monitorar as reações do sólido (óxido metálico) com o gás H<sub>2</sub> por uma análise contínua da fase gasosa. A amostra é submetida a um aumento programado na temperatura enquanto uma mistura gasosa redutora flui pela superfície do sólido. Desta maneira, verifica-se a redução do material, promovendo o consumo de H<sub>2</sub> em função da temperatura, equação B (NIEMANTSVERDIET, 2007).



No ensaio de redução em temperatura programada com hidrogênio, a amostra previamente calcinada foi inserida em um reator de quartzo, o qual foi alimentado com uma mistura gasosa (8% em vol. de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>) a uma vazão de 30 mL/min. Foi empregada taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 960°C. Ao longo da análise foi registrado o consumo de hidrogênio, utilizando um equipamento fabricado no próprio laboratório dotado de um detector de condutividade térmica.

### 3.2.6 Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

A análise de oxidação a temperatura programada (TPO) foi usada nas amostras após os testes catalíticos com a finalidade de verificar a temperatura de queima do coque depositado nas mesmas.

Para a realização da análise foi utilizado um equipamento desenvolvido no próprio laboratório em que se empregou aproximadamente uma massa de 10 mg do catalisador após o teste catalítico, em um tubo de quartzo, sob fluxo de ar de 20 mL/min e uma taxa de aquecimento de 8°C/min, desde a temperatura ambiente até 730°C.



### ***3.2.7 Espectroscopia Raman***

A espectroscopia Raman é bastante utilizada para caracterizar materiais à base de carbono, fornecendo não apenas informação cristalográfica e vibracional, mas também informação sobre as propriedades físicas, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina.

Na análise de espectroscopia Raman foi utilizado um equipamento da marca Bruker com laser de comprimento de onda de 663 nm e tempo de exposição de 10 s com uma potência de 100 mW e frequência no intervalo de 200 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

### ***3.2.8 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)***

Para preparar as amostras para microscopia eletrônica de transmissão (TEM), uma pequena quantidade do pó foi disperso em etanol anidro usando um ultrason. A partir desta solução, uma pequena fração foi gotejada sobre uma grelha de cobre coberto por uma película de carbono. As imagens foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão da marca FEI, modelo TECNAI, com um potencial de 200 kV diferencial.

### ***3.2.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)***

A técnica de energia dispersiva de raios-X é empregada de modo a obter informações qualitativas e quantitativas, da ordem de micrômetros, dos elementos presentes em pontos específicos na amostra.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão que apresentaram concentração de níquel e cobalto foram analisadas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX) da radiação de linhas emitidas por estes elementos. Para tal, utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão, marca FEI modelo TECNAI, com potencial de 200 kV diferencial.

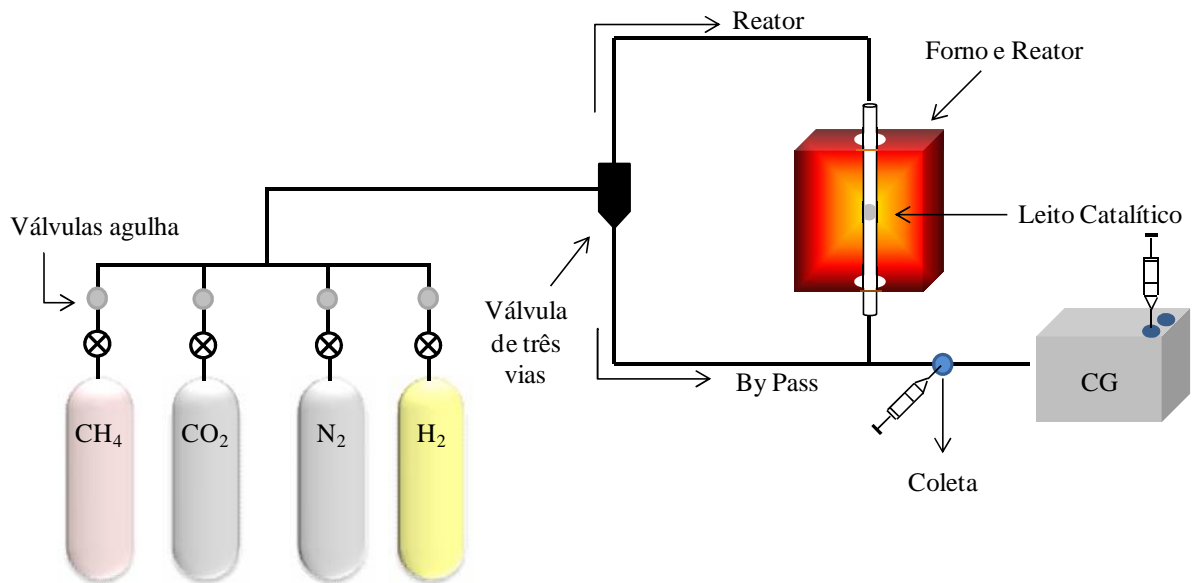
### 3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura utilizou-se um aparelho de fonte FEG, marca FEI e modelo INSPECT F50. Para preparar as amostras, uma pequena quantidade do pó foi disperso em etanol anidro usando um ultrason. A partir desta solução, uma pequena fração foi gotejada sobre uma placa de silício.

### 3.3 Testes catalíticos

A linha reacional construída para a realização do teste catalítico (reação de reforma a seco do metano) está representada na Figura 8. O sistema é composto de cilindros de gás ligados a uma válvula de segurança e uma válvula de agulha para ajustar o fluxo dos gases. A temperatura do sistema catalítico é estabilizada por um controlador de temperatura microprocessado, com termopares que são posicionados na parte interna e externa do leito catalítico.

**Figura 8** - Esquema da linha reacional utilizada na reação de reforma a seco do metano.



Fonte: Próprio autor.

Os catalisadores foram avaliados na reação de reforma a seco do metano em teste microcatalítico sob pressão atmosférica e fluxo contínuo dos gases, em diferentes temperaturas (550; 675 e 800°C) e razões entre CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (0,5; 2,25 e 4,0), utilizando 50 mg de amostra. A ativação do material foi realizada a 800°C por um período de trinta minutos sob

fluxo de hidrogênio e somente então, a mistura reacional, composta de metano, dióxido de carbono e nitrogênio foi introduzida no reator. O fluxo total dos gases foi de 35 mL/min em que se manteve fixo o volume de dióxido de carbono em 6 mL. A conversão catalítica foi acompanhada por cromatografia gasosa, sistema dotado de um detector de condutividade térmica e Ar como gás de arraste. Para fins analíticos, a mistura reacional ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) continha  $\text{N}_2$  como diluente e/ou padrão interno.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a síntese dos catalisadores, faz-se necessário obterem-se informações a respeito de suas propriedades para uma melhor compreensão dos resultados catalíticos, assim como verificar a possibilidade de explicar e prever algumas de suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade. Deste modo, os catalisadores foram caracterizados, após o procedimento de calcinação a 850°C sob o fluxo de ar, por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), Fluorescência de Raios-X (FRX), Isotermas de Adsorção de N<sub>2</sub>, Difração de Raios-X (DRX), Redução em Temperatura Programada (TPR) e, após os testes catalíticos por Oxidação em Temperatura Programada (TPO), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados e discussão das análises de caracterização e testes catalíticos estão descritos nas páginas que seguem.

### 4.1 Espectroscopia de absorção atômica (EAA)

A análise química das amostras obtidas por espectroscopia de absorção atômica está apresentada na Tabela 1 a seguir e estão indicados os teores mássicos dos metais (níquel e cobalto), em porcentagem, presentes nos catalisadores sintetizados.

**Tabela 1** - Composição química dos catalisadores obtidos por espectroscopia de absorção atômica.

Amostra	Porcentagem mássica dos metais		
	Ni (%)	Co (%)	Metal (%)
10NiSi	6,9	-	6,9
10CoSi	-	9,5	9,5
5Ni5CoSi	3,9	5,1	9,0

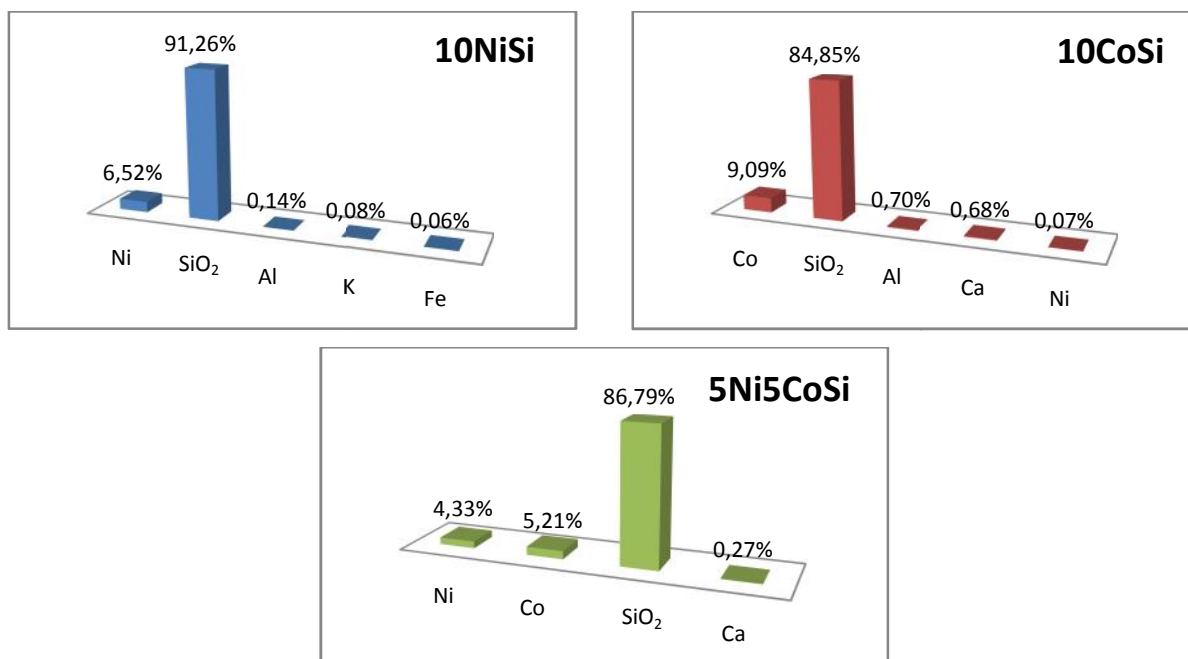
Com base nos resultados obtidos através da análise química, apresentados na Tabela 1, verifica-se que a quantidade de cobalto encontra-se próximo do esperado, no entanto o teor de níquel atingiu um valor abaixo do desejado. Tal diferença no teor de Ni pode ser devida à umidade presente na amostra do precursor (nitrato de níquel). Com o intuito de

verificar se a amostra apresenta contaminação por outros metais, os catalisadores foram submetidos à análise de Fluorescência de Raios-X.

#### 4.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

Através da técnica de fluorescência de raios-X, verificou-se o teor dos componentes presentes nos catalisadores na forma de óxido, que ao realizar as devidas alterações, apresentada na Figura 9, estimou-se a porcentagem elementar dos metais dispersos no óxido de silício.

**Figura 9** - Fluorescência de Raios-X das amostras após calcinação a 850°C/ar.



Ao fazer uma comparação dos resultados obtidos a partir da FRX com os da análise química por absorção atômica, verifica-se uma proximidade nos valores o que implica maior confiabilidade nos dados obtidos. A análise sugere a contaminação por Ca, Al, K e Fe, porém em teores pouco significativos. O baixo teor de Ni observado nas amostras 10NiSi e 5Ni5CoSi (Tabela 1) deve-se provavelmente a umidade absorvida pelos reagentes seja no armazenamento, quanto no momento da preparação das amostras. Por outro lado, um teor de 6,9% de Ni na amostra 10NiSi, na prática, não é baixo, deste modo optou-se por não sintetizar nova amostra e sim testar sua performance catalítica.

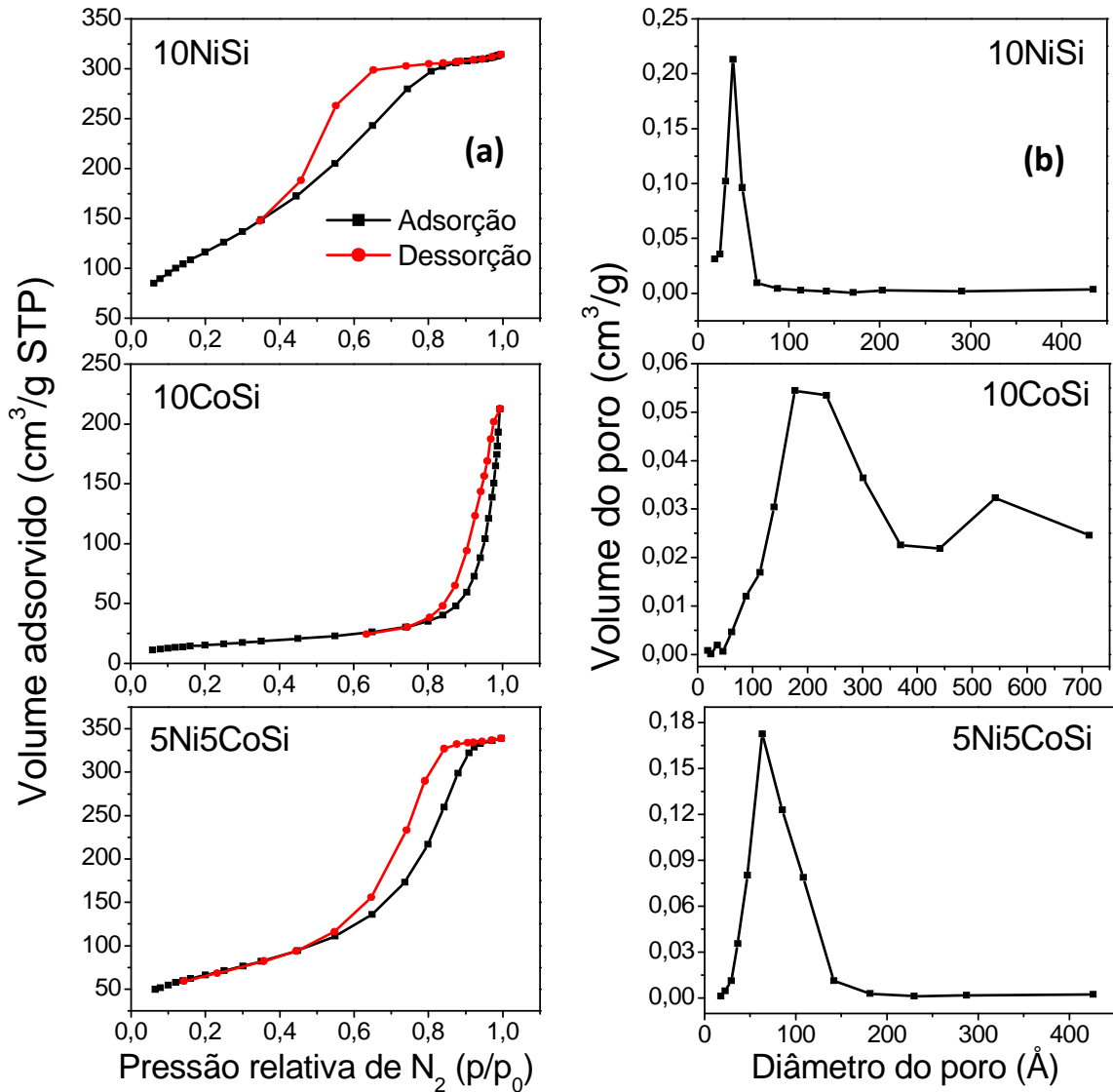
### 4.3 Isotermas de adsorção de nitrogênio

Com o intuito de se obter informações relacionadas às propriedades texturais dos catalisadores, as amostras foram submetidas à análise de adsorção/dessorção de  $N_2$ , cujos perfis são apresentados na Figura 10.

Os perfis de adsorção/dessorção apresentados na Figura 10a sugerem que as amostras 10NiSi e 5Ni5CoSi são mesoporosas e de elevada área superficial. Tais propriedades podem ser confirmadas através da análise da Figura 10b e dos dados apresentados na Tabela 2.

Por outro lado, o perfil da isoterma da amostra 10CoSi (Figura 10a) é típico de material com baixa área superficial e diâmetro de poros elevados (macroporos). Apesar de o diâmetro médio de poros da amostra 10CoSi se encontrar na faixa de mesoporos (202 Å), na Figura 10b observa-se a presença de um considerável volume de poros (relativo), com diâmetro médio acima de 500 Å.

**Figura 10** - Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (a) e distribuição do diâmetro de poros (b) para as amostras após a calcinação a 850°C/ar.



A presença de mesoporos ou macroporos é interessante para o processo reacional, visto que o diâmetro de poros pode influenciar no desempenho catalítico, ou seja, a presença de poros com diâmetro na ordem de micro (microporos) pode ocasionar problemas difusionais.

Os resultados mostram que o catalisador 10NiSi possui elevada área superficial específica ( $S_{BET}$ ), enquanto a amostra 5Ni5CoSi apresentou área superficial específica inferior. Este fato poderia ser relacionado com o maior teor de metal na amostra (9,0%), a qual é superior a da amostra 10NiSi (6,9%).

**Tabela 2** - Resultado dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>.

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)
10NiSi	431	0,51	35
10CoSi	56	0,31	202
5Ni5CoSi	245	0,53	63

Maior teor de metal pode promover preenchimentos dos poros do suporte, porém ambas possuem expressivo volume de poros (V<sub>p</sub>). Por outro lado, o catalisador 10CoSi (9,5% de metal) apresentou baixa área superficial específica, provocado pelo processo de sinterização, e o seu perfil de adsorção-dessorção, juntamente com o diâmetro médio de poros (D<sub>p</sub>), denota a presença de mesoporos associados com macroporos. Deste modo pode-se afirmar, com base nestes dados, que não apenas a quantidade de metal afeta as propriedades texturais, mas também o tipo de metal utilizado.

#### 4.4 Difração de raios-X pelo método dos pós (DRX)

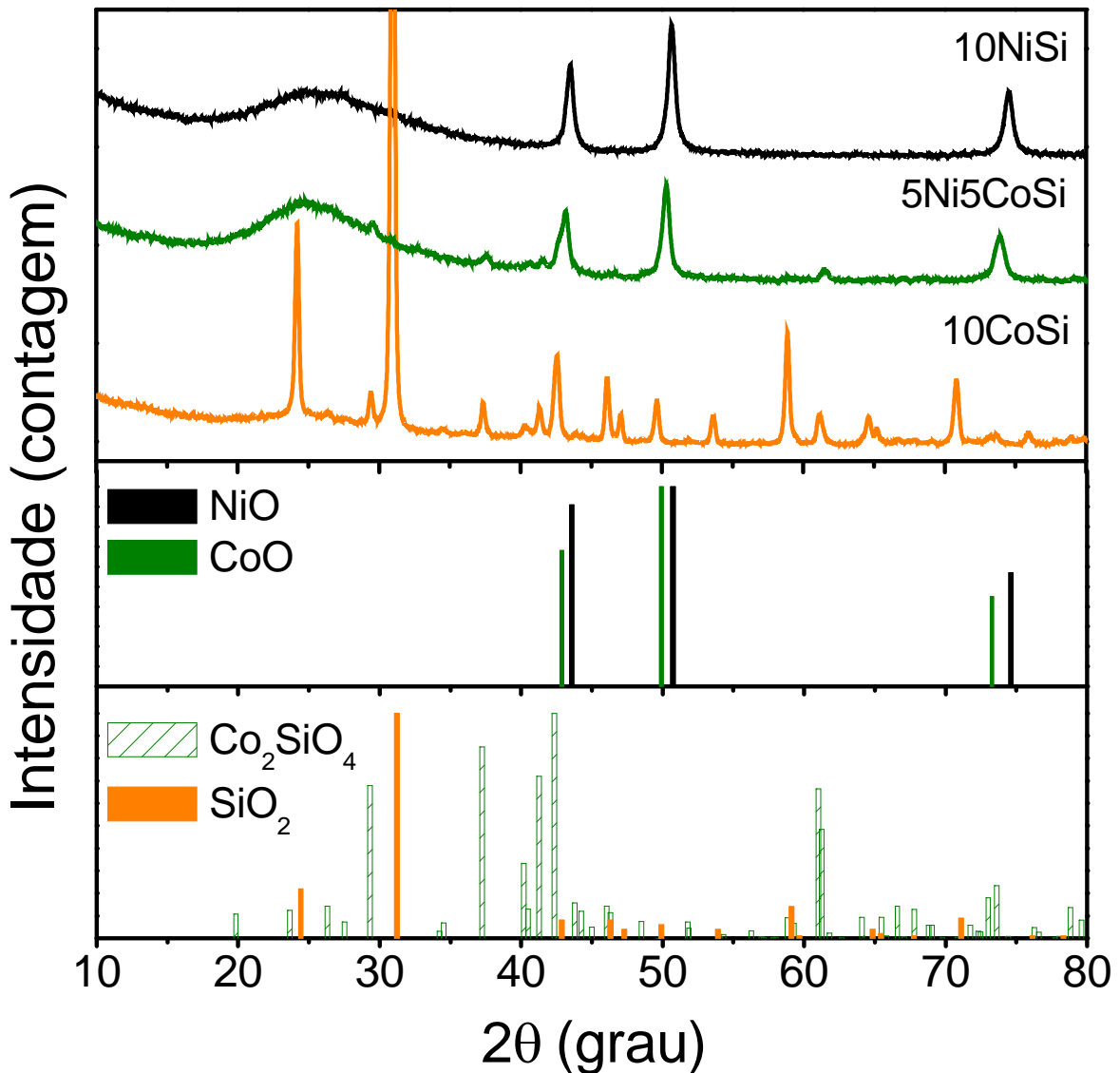
Sob uso da técnica de Difração de Raios-X, realizou-se a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras 10NiSi, 10CoSi e 5Ni5CoSi, conforme o padrão de difração apresentado na Figura 11.

O padrão de difração obtido para a amostra 10NiSi evidencia a formação da fase óxido de níquel (NiO, JCPDS 004-0835). No entanto, para a amostra 10CoSi não é verificada a presença de CoO ou Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mas de silicato de cobalto (Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, JCPDS 70-2115) e de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>, JCPDS 83-0539).

Este resultado pode explicar a baixa área superficial obtida para a amostra 10CoSi. Enquanto que na amostra 10NiSi o óxido de silício se manteve amorfo, na amostra 10CoSi houve a formação de SiO<sub>2</sub> cristalino, o qual por sua vez possui baixas porosidade e área superficial. Em adição, a intensidade do sinal da fase SiO<sub>2</sub> sugere uma elevada cristalização da amostra, ou seja, maior cristalização significa menor área superficial e/ou porosidade.



**Figura 11** - Perfil de Difração de Raios-X das amostras após a calcinação a 850°C/ar.



O difratograma de raios-X do catalisador 5Ni5CoSi apresenta três picos de maior intensidade e a localização dos picos sugere que tenha ocorrido sobreposição das fases óxido de níquel (NiO, JCPDS 004-0835) e óxido de cobalto (CoO, JCPDS 075-0418), conforme os padrões de difração inseridos. Observa-se também, picos de menor intensidade que indicam a presença da fase silicato de cobalto (Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, JCPDS 70-2115). A formação de tais fases pode ser justificada pelo método de síntese (método dos precursores poliméricos). Através da formação de citratos metálicos, que durante a calcinação são decompostos para a produção dos respectivos óxidos metálicos (PARADISE; GOSWAMI, 2007), deste modo é obtida uma elevada dispersão dos cátions, o que pode favorecer, dependendo da temperatura de calcinação, a formação de tais fases. Apesar de o Si<sup>4+</sup> e o Co<sup>2+</sup> apresentarem raio iônico de

0,42 e 0,72, respectivamente, a temperatura de calcinação de 850°C com a elevada dispersão, podem propiciar a formação da fase  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ .

É interessante destacar, a partir dos resultados de DRX, que a presença de níquel dificulta a cristalização da fase  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Tal resultado poderia ser atribuído a formação preferencial da fase mista de óxido de cobalto e níquel. No entanto deve-se observar também que, a presença de níquel não possibilitou a formação de  $\text{SiO}_2$  cristalino, tanto na amostra 10NiSi quanto em 5Ni5CoSi. Aparentemente o cobalto catalisa a cristalização do  $\text{SiO}_2$  enquanto que o níquel inibe a ação do cobalto em tal processo.

Por outro lado, isto exposto, o importante para o processo catalítico de reforma do metano é que a cristalização do  $\text{SiO}_2$  seja impedida.

Após a identificação das fases nas amostras, realizou-se o refinamento através do método de Rietveld e estimou-se a quantidade relativa entre as fases cristalinas, Tabela 3.

**Tabela 3** - Percentagens relativas entre as fases cristalinas calculadas com base no refinamento de Rietveld.

Amostra	Fases Cristalinas (% em mol)			
	NiO	CoO	$\text{Co}_2\text{SiO}_4$	$\text{SiO}_2$
10NiSi	100	-	-	-
5Ni5CoSi	52,5	15,7	31,8	-
10CoSi	-	-	3,3	96,7

Sob uso do refinamento, confirmou-se a formação das fases anteriormente citadas, para os catalisadores 10NiSi e 10CoSi, assim como a porcentagem relacionada com tais fases concordam com o difratograma. Devido a dificuldade em refinar a amostra 5Ni5CoSi, pois não encontrou-se a microficha para tal, o valor encontrado para a amostra foi realizado a partir dos padrões de óxido de níquel e óxido de cobalto. Além disso, através da equação de Scherrer, foi possível estimar o valor médio do diâmetro das fases formadas, conforme pode ser observado na Tabela 4.

**Tabela 4** - Resultados do diâmetro de partícula das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld.

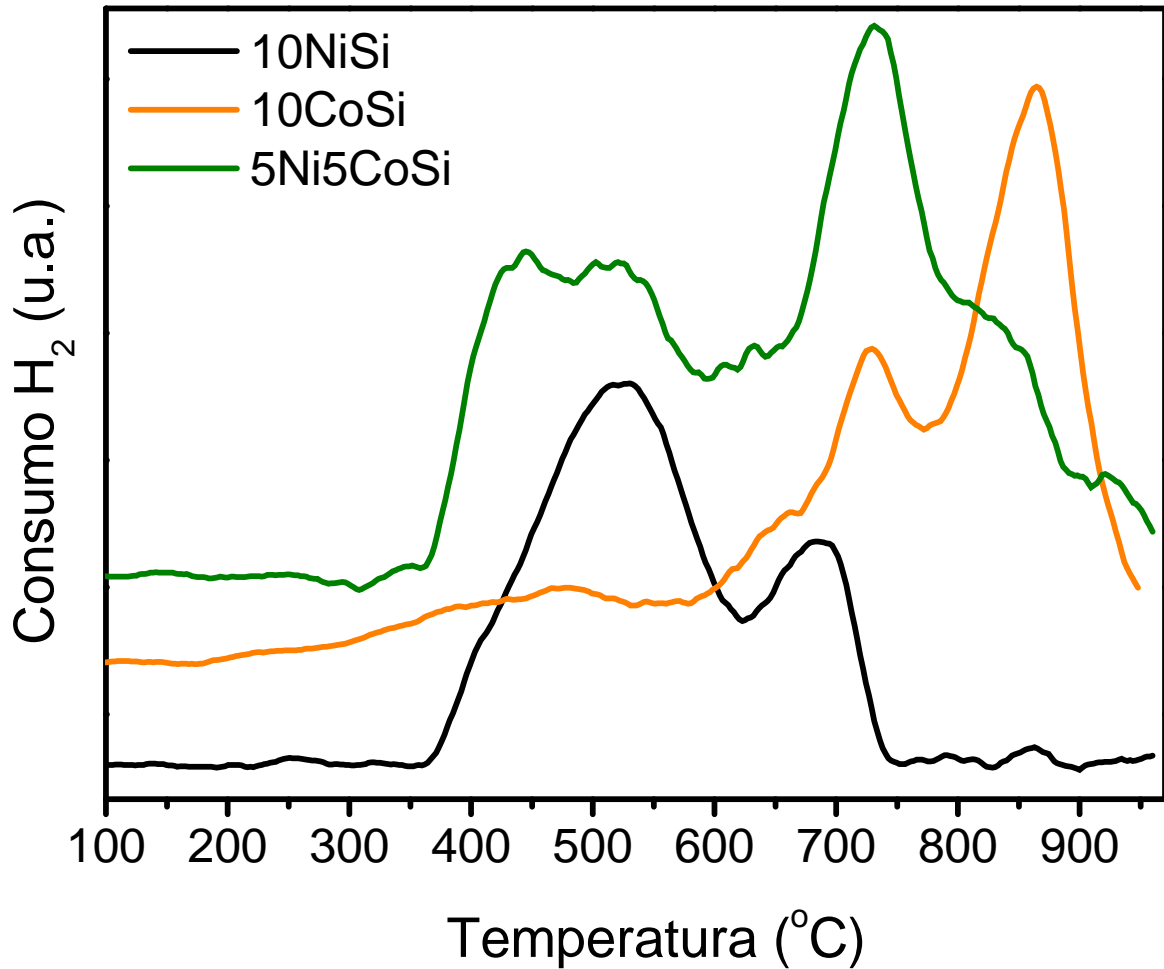
Amostra	Diâmetro (nm)			
	NiO	CoO	Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
10NiSi	18 (1,4)	-	-	-
5Ni5CoSi	19 (1,6)	11 (0,8)	20 (1,5)	-
10CoSi	-	-	33 (3,2)	35 (3,4)

De um modo geral, as amostras apresentaram baixo diâmetro médio de partícula, que é interessante para produção de nanotubos de carbono de boa qualidade, visto que o tamanho da partícula define o diâmetro do nanotubo de carbono (CAPAZ; CHACHAM, 2003).

#### 4.5 Redução a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)

Deste modo, como forma de investigar a interação entre os metais e dos metais com o suporte, além de colher informação a respeito da fase ativa para a reação ( $M^0$ ), os catalisadores foram analisados por redução em temperatura programada, e os respectivos perfis das amostras 10NiSi, 10CoSi e 5Ni5CoSi estão apresentados na Figura 12 a seguir.

Figura 12 - Perfis de TPR dos catalisadores após calcinação a 850°C/ar.



A amostra 10NiSi, conforme o resultado de DRX, apresentou a formação de óxido de níquel como única fase cristalina presente. A análise de TPR indicou dois picos de consumo de  $H_2$ , os quais são relativos a redução do óxido de níquel, de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^0$ ; um em 524°C e outro de menor intensidade em 688°C. A primeira banda de consumo de  $H_2$  deve referir-se a redução do NiO de menor interação com o suporte, estando portanto mais exposto na superfície da sílica. A segunda banda, menos intensa, possivelmente diz-se respeito ao NiO contido no interior dos poros da sílica sendo necessária maior temperatura para promover a redução, devido a sua maior “interação” com o suporte.

O catalisador 5Ni5CoSi apresenta uma fase de óxido de níquel e óxido de cobalto. Deste modo, há indícios da superposição dos picos de redução dos óxidos, visto que ambas as fases (óxido de níquel e óxido de cobalto) apresentam temperaturas de redução próximas a 400°C (PAN *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2005). Acredita-se que os dois primeiros picos de consumo de  $H_2$  (440 e 550°C) referem-se à redução do  $Ni^{2+}$  para  $Ni^0$  e possivelmente de  $Co^{3+}$

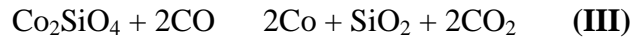
para  $\text{Co}^{2+}$ ; apesar de não ter sido evidenciada a presença da fase  $\text{Co}_2\text{O}_3$  nos difratogramas, a presença de tal fase não pode ser descartada. O pico mais intenso, em torno de  $730^\circ\text{C}$ , deve fazer referência à redução do  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$ . A análise de DRX indicou ainda a presença da fase silicato de cobalto ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ) em menor quantidade, podendo ser referente ao ombro próximo a  $830^\circ\text{C}$ , ocorrendo a formação de cobalto metálico. A redução em elevada temperatura também pode ser uma consequência do recobrimento parcial dos óxidos de Ni e Co pelo de Si.

Observou-se que a amostra contendo apenas cobalto e silício,  $10\text{CoSi}$ , apresentou picos de redução em elevadas temperaturas. Apesar da técnica de DRX não ter identificado a formação de  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , acredita-se que a pequena elevação de consumo de  $\text{H}_2$  observado próximo a  $400^\circ\text{C}$ , seja referente à redução de  $\text{Co}^{3+}$ , visto que a técnica de TPR possui uma maior sensibilidade por tratar-se de uma reação química. A amostra apresentou mais dois picos ( $728$  e  $865^\circ\text{C}$ ) de consumo de  $\text{H}_2$ . O primeiro, de menor intensidade, possivelmente diz respeito a redução do  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{CoO}$ ) para  $\text{Co}^0$ , enquanto o segundo, mais intenso, refere-se a redução do  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^0$ , porém da fase silicato de cobalto ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ). A formação de cobalto metálico em elevada temperatura é devido a interação cobalto-silício conceder maior estabilidade ao cobalto pelo fato de a fase silicato de cobalto, identificada por DRX, ser mais estável a sua estrutura a altas temperaturas, sendo portanto, necessário maior temperatura para reduzir o óxido de cobalto.

#### 4.6 Reforma a seco do metano

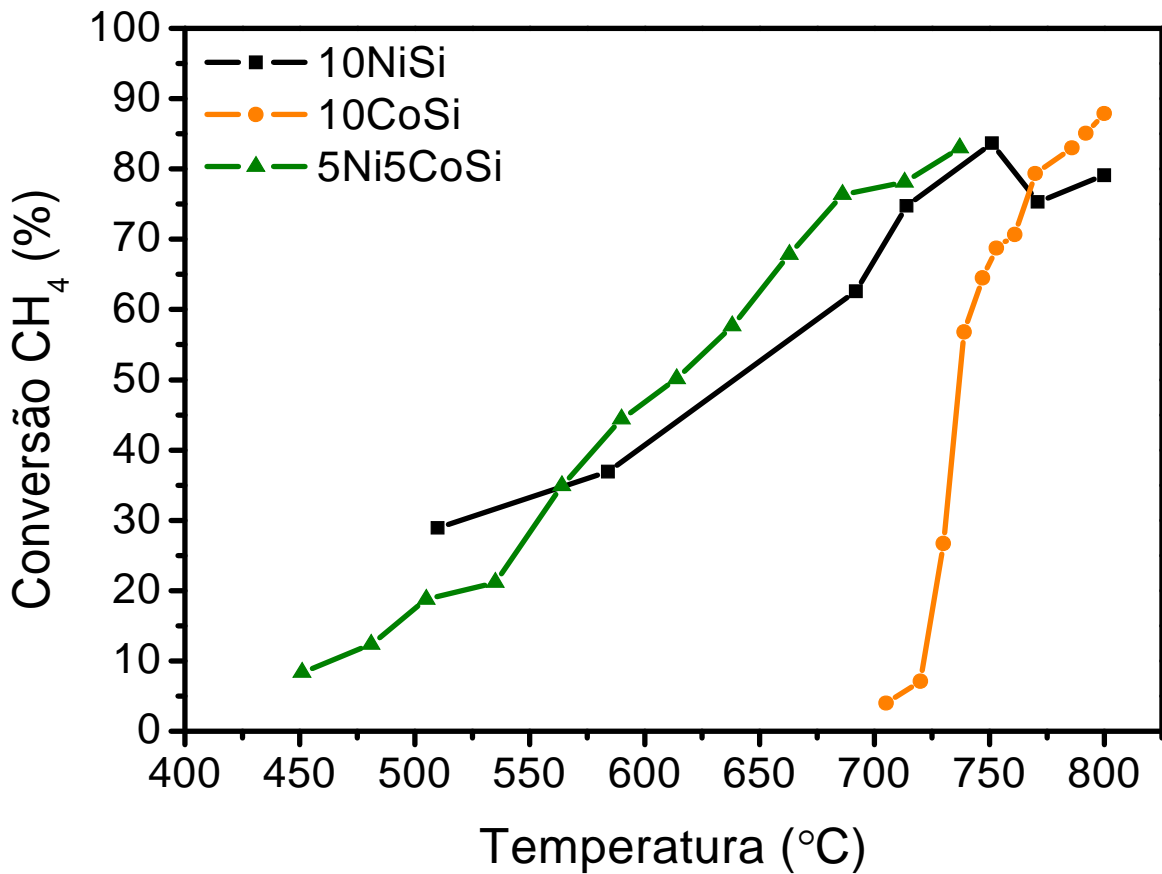
Para determinar qual a faixa de temperatura reacional a ser utilizada nos testes catalíticos, inicialmente realizou-se experimento com razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  fixa e igual a unidade e, variando-se a temperatura (rampa de aquecimento) no intervalo de  $400$  a  $800^\circ\text{C}$ .

Os resultados obtidos, e apresentados na Figura 13, mostram que o catalisador  $10\text{CoSi}$  é ativo apenas em temperaturas acima de  $700^\circ\text{C}$ . No entanto, é observado um acréscimo significativo na conversão do  $\text{CH}_4$  entre  $720$  e  $750^\circ\text{C}$ . Este resultado sugere que a ativação a  $800^\circ\text{C}$  sob fluxo de  $\text{H}_2$  (30 min) não foi suficiente para se obter um elevado teor de sítios ativos expostos ( $\text{Co}^0$ ). Porém, a presença de  $\text{CO}$ , produto reacional, a partir de  $700^\circ\text{C}$  pode promover a redução do  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (III) em temperaturas inferiores àquela observada no TPR- $\text{H}_2$  (Figura 11); como consequência se observa um acréscimo significativo da conversão do  $\text{CH}_4$  em uma estreita faixa de temperatura ( $30^\circ\text{C}$ ).



O perfil apresentado pelas amostras 10NiSi e 5Ni5CoSi sugerem que os testes de atividade catalítica podem ser realizados em temperatura mínima próximo de 500°C.

**Figura 13** - Conversão de CH<sub>4</sub> com aumento da temperatura para as amostras 10NiSi, 10CoSi e 5Ni5CoSi na razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1.



No entanto, devido ao fato de o teste exposto na Figura 13 ter sido realizado na razão igual a um para CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, e que nos testes de desempenho esta razão (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>) será variada entre 0,5 e 4,0, optou-se por adotar 550°C como temperatura mínima dos testes. O catalisador 10CoSi não foi submetido aos testes de desempenho catalítico variando-se a temperatura e a razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, visto que o mesmo merece um estudo diferenciado tal como atmosfera redutora ou temperatura de trabalho.

Deste modo, diante dos resultados observados (Figura 13), e considerando a necessidade de minimizar o número de testes catalíticos, mas de modo que ainda se obtenha um número mínimo de testes para se obter uma descrição do efeito da temperatura e da razão

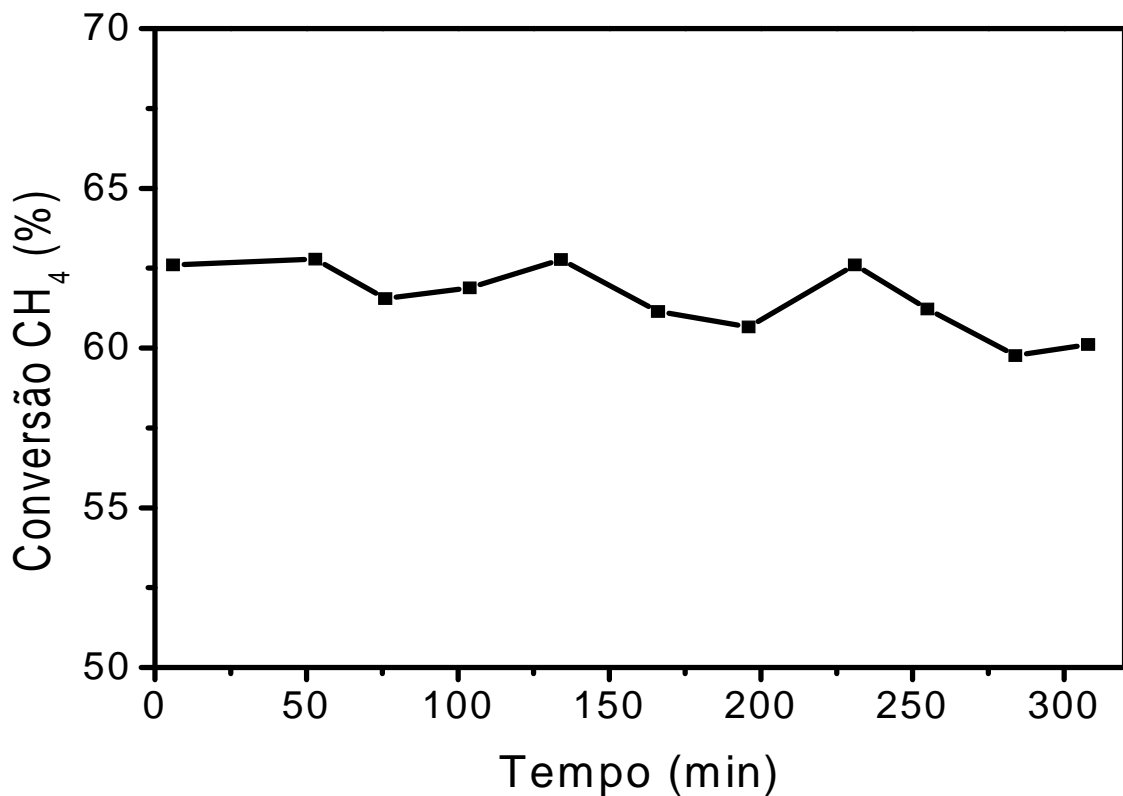
$\text{CH}_4/\text{CO}_2$  sobre a conversão catalítica, realizou-se um planejamento experimental fatorial  $2^2$ . A matriz do planejamento adotado encontra-se exposta na Tabela 5, na qual se observa dois pontos centrais.

**Tabela 5** - Planejamento experimental utilizado para os diferentes catalisadores.

Teste	Variáveis	
	T (°C)	Razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2$
1	550	0,5
2	800	0,5
3	550	4,0
4	800	4,0
5	675	2,25
6	675	2,25

Para cada teste, segundo o planejamento da Tabela 5, foi obtido um perfil similar ao apresentado na Figura 14.

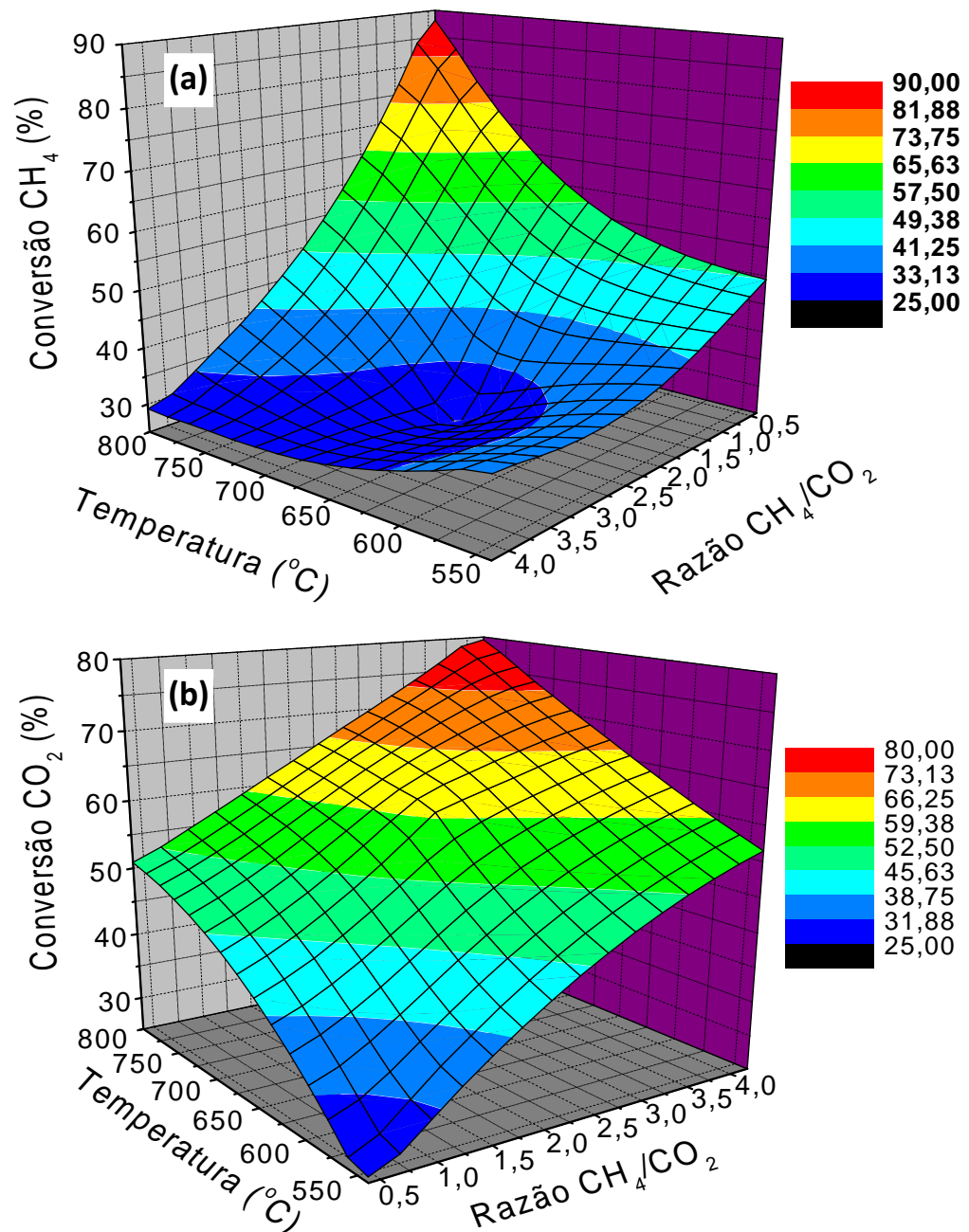
**Figura 14** - Conversão em função do tempo obtido a partir do planejamento experimental.



A partir deste resultado foi obtido um valor médio da resposta de interesse (conversão do  $\text{CH}_4$  ou do  $\text{CO}_2$ , e razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ ), na região de estado estacionário e, a partir destes resultados foi possível obter as Figuras de superfície de respostas apresentadas a seguir.

Na Figura 15 e 16 estão apresentadas as superfícies de resposta obtidas para o catalisador 10NiSi.

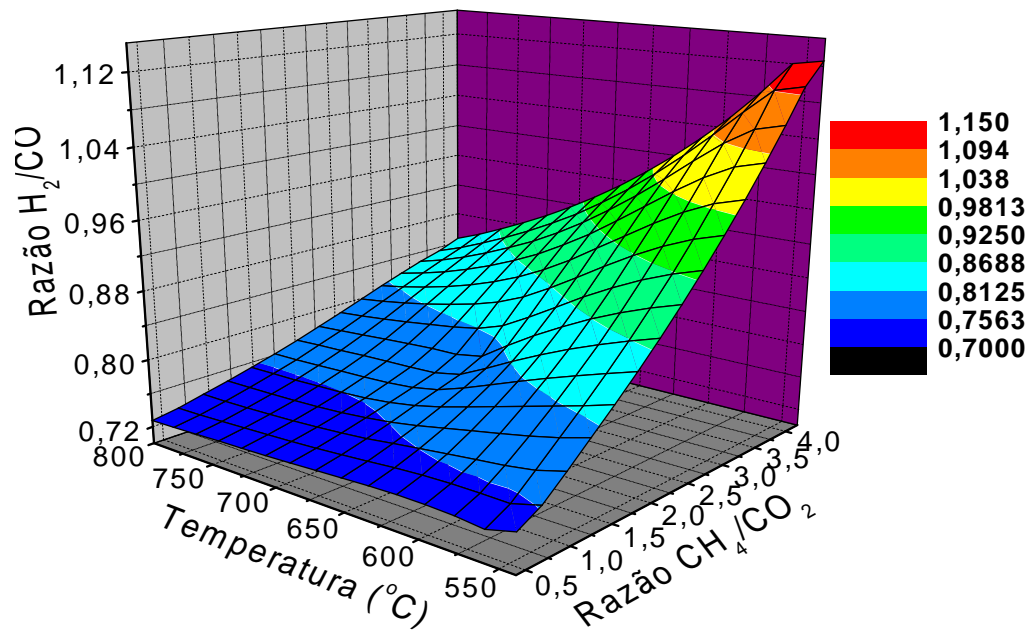
**Figura 15** - Efeito da temperatura e da razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  sobre a conversão catalítica (a) do metano e (b) do dióxido de carbono, para o catalisador 10NiSi.





Conforme esperado, devido à endotermicidade da reação, maiores porcentagens de conversão são observados em temperaturas superiores, enquanto que o efeito da razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  sobre a conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  segue a estequiometria reacional; ou seja, maior teor relativo de  $\text{CH}_4$  favorece superior conversão do  $\text{CO}_2$ .

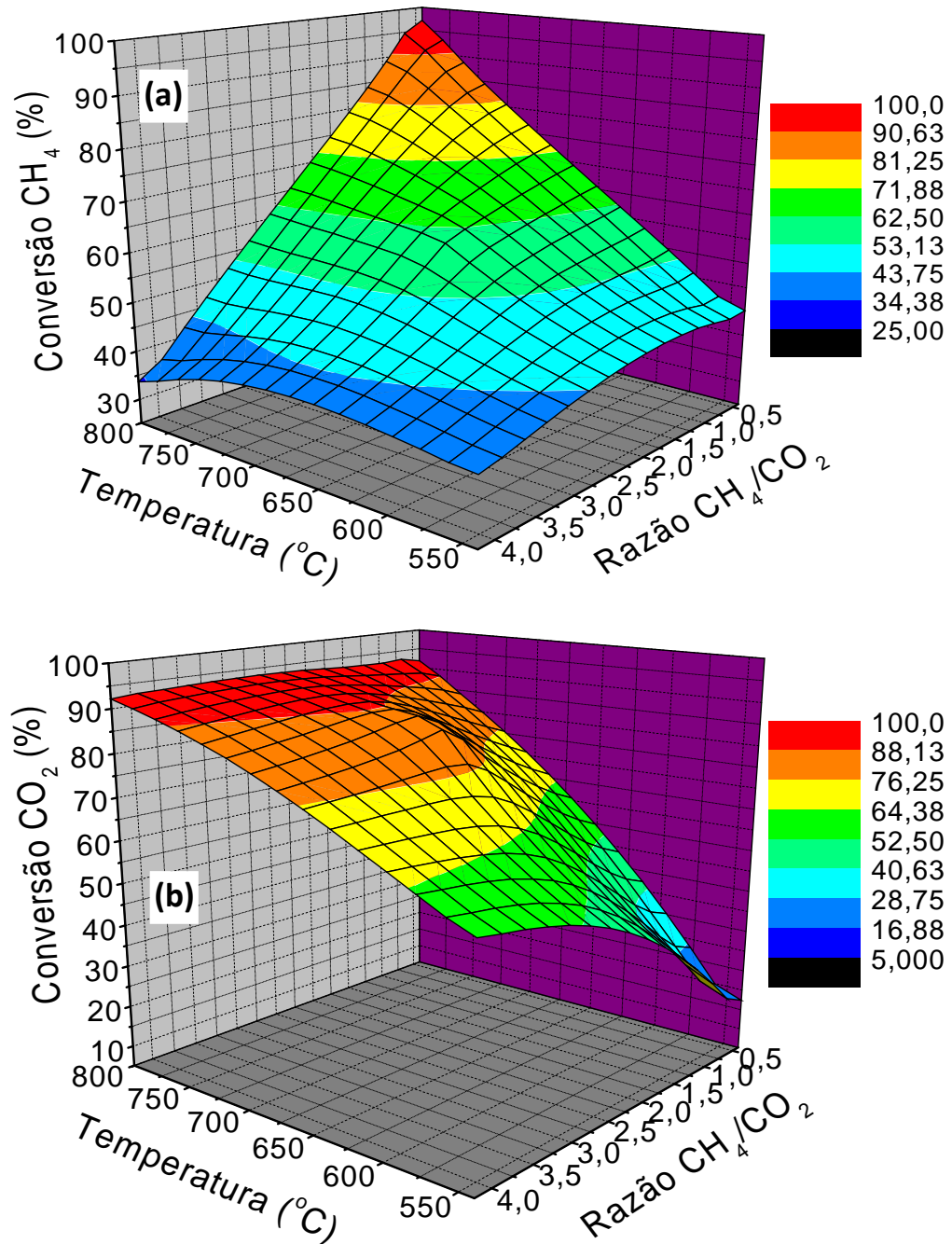
**Figura 16** - Efeito da temperatura e da razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  sobre a razão entre hidrogênio e monóxido de carbono, para o catalisador 10NiSi.



Ao analisar a Figura 16 observa-se que maior razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  ( $>1$ ) é obtida em elevada razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , mas em baixa temperatura reacional, apesar da baixa conversão do  $\text{CH}_4$ . No entanto, em tais condições, baixo teor de  $\text{CO}_2$ , o  $\text{H}_2$  produzido pela reação (IV) não experimenta um consumo excessivo através das reações V, VI e VII (página 4).

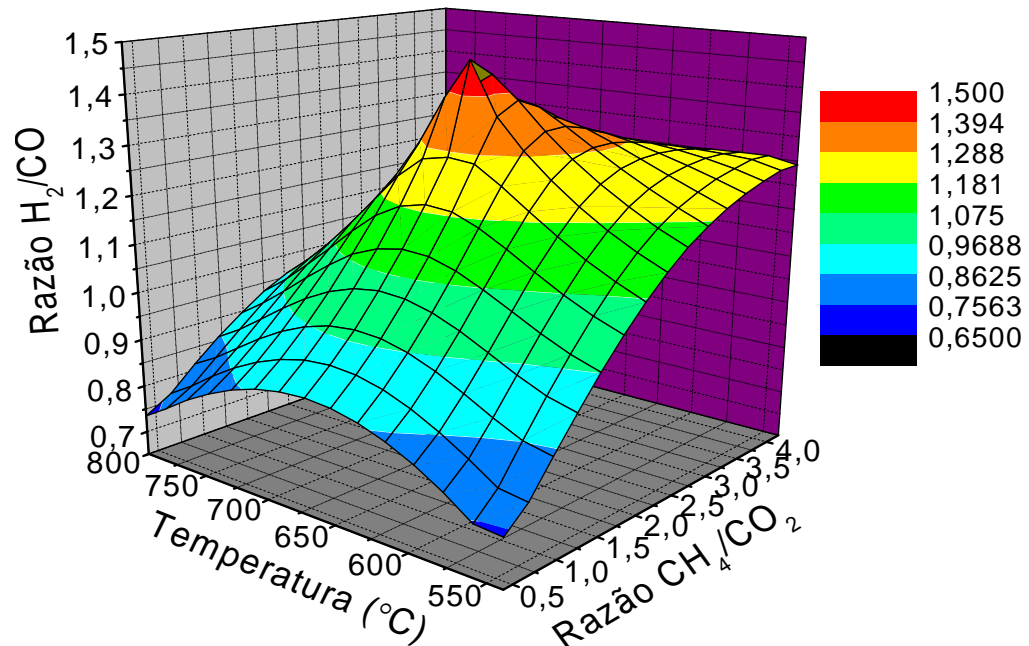
As Figuras 17 e 18 apresentam os resultados dos testes realizados com a amostra 5Ni5CoSi.

**Figura 17** - Efeito da temperatura e da razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  sobre a conversão catalítica (a) do metano e (b) do dióxido de carbono, para o catalisador 5Ni5CoSi.



Similarmente a amostra 10NiSi, maior conversão do metano (Figura 17a) é verificada em elevadas temperaturas e baixa razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ . A conversão de dióxido de carbono, mostrado na Figura 17b, apresentou o seu máximo também em altas temperaturas, porém para toda a faixa de razões  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ .

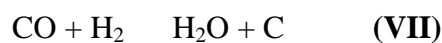
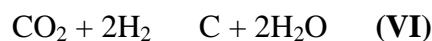
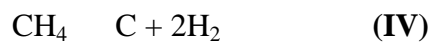
**Figura 18** - Efeito da temperatura e da razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  sobre a razão entre hidrogênio e monóxido de carbono, para o catalisador 5Ni5CoSi.



Contudo, na Figura 18 observa-se uma produção de gás de síntese com razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  acima da unidade quando o teste é realizado em condições intermediárias, em adição ao ponto de menor temperatura e maior razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ .

A reação global (I) é termodinamicamente favorável em temperaturas acima de  $640^\circ\text{C}$  (EDWARDS; MAITRA, 1995) explicando o resultado de conversão dos reagentes em que se observa uma baixa conversão na menor temperatura ( $550^\circ\text{C}$ ) e elevada conversão na maior temperatura ( $800^\circ\text{C}$ ) utilizada.

A reação I, a qual é resultante das reações IV e VIII, pode ser acompanhada de reações paralelas (V, VI e VII).



Em baixa temperatura,  $550^\circ\text{C}$ , as reações IV e VII são favoráveis termodinamicamente, cujos valores de  $G^0$  são  $-1,29 \text{ kJ/mol}$  e  $-7,90 \text{ kJ/mol}$  respectivamente. O que pode propiciar uma elevada deposição de coque, o qual é proveniente tanto do  $\text{CH}_4$

quanto do CO<sub>2</sub>. No entanto essa deposição de coque pode ser influenciada pela composição utilizada na reação (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>).

O resultado observado para os dois catalisadores para a razão H<sub>2</sub>/CO, a 550°C, aponta para a ocorrência da reação (V) quando conduzida em baixa razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, produzindo CO e consumindo H<sub>2</sub>, o que contribui para uma baixa razão H<sub>2</sub>/CO. Um valor abaixo da unidade para a razão H<sub>2</sub>/CO é também observada em elevada temperatura, na razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 0,5. A 800°C tanto a reação IV quanto a VIII são favoráveis (  $G^0 = -28,84$  e  $-16,92$  kJ/mol, respectivamente) termodinamicamente. Apesar de a reação V apresentar  $G^0_{800}$  positivo, seu valor não é significativo (+3,41 kJ/mol), ou seja, as condições reacionais propiciam o consumo de H<sub>2</sub> com formação de CO, explicando assim a baixa razão H<sub>2</sub>/CO obtida.

Por outro lado, ao se elevar a razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> para 4,0, tanto em baixa (550°C) quanto em alta (800°C) temperatura, se observa valores, para a razão H<sub>2</sub>/CO, próximos da unidade. Em tais condições, maior teor de CH<sub>4</sub> que de CO<sub>2</sub>, as reações V e VI são desfavorecidas pela estequiometria.

No entanto, a elevada razão H<sub>2</sub>/CO obtida com o catalisador 5Ni5CoSi nos testes conduzidos a 675°C e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 2,25 se deve ao fato de que em alta temperatura as reações que consomem H<sub>2</sub> (V e VI), assim como a reação VIII, não são favoráveis termodinamicamente (  $G^0_{675} = 7,05$ ,  $6,10$  e  $4,90$  kJ/mol) respectivamente. Enquanto que a reação IV apresenta  $G^0_{675} = -15,06$  kJ/mol. Portanto a produção de H<sub>2</sub> é favorável em tal temperatura. Por outro lado, o máximo observado na Figura 18, diferentemente da Figura 16, sugere que as propriedades catalíticas influenciam tanto na conversão do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub> quanto na seletividade reacional.

O catalisador 5Ni5CoSi apresentou conversão catalítica superior ao 10NiSi apesar de apresentar área superficial específica menor, isso pode significar que tal amostra deve possuir uma maior área metálica exposta, possuindo desta forma maior número de sítios ativos disponíveis. No entanto, deve-se considerar o superior teor total de metal (Tabela 1).

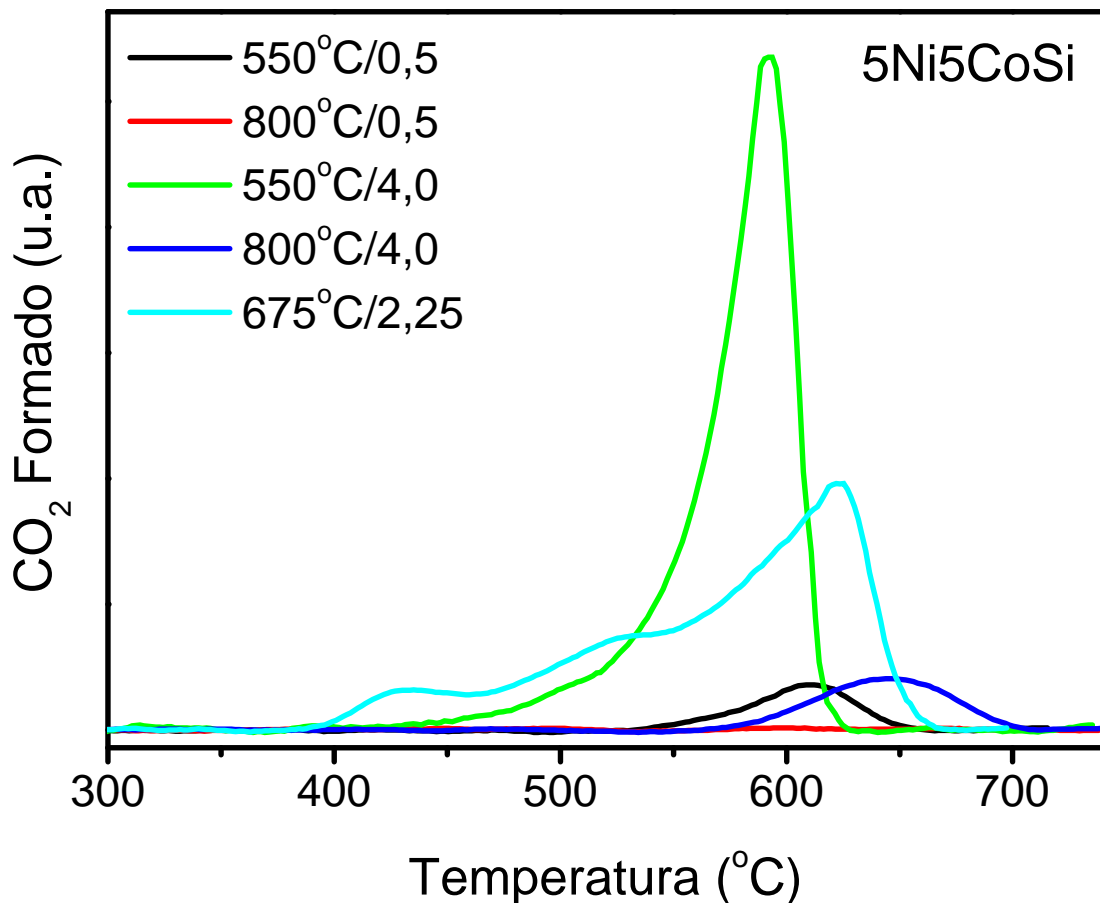
Diferentes são as reações que contribuem para a deposição de coque, IV, VI, VII e VIII, conhecida como reação de Boudouard, as quais, provavelmente, podem conduzir para a obtenção de coque de diferentes propriedades ou composição. Com o intuito de obter informações relativas ao coque depositado, as amostras (pós-teste) foram caracterizadas por Oxidação em Temperatura Programada (TPO), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### 4.7 Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

A Figura 19 apresenta o resultado da análise de Oxidação em Temperatura Programada (TPO) realizada com as amostras pós-teste, do catalisador 5Ni5CoSi.

Os perfis obtidos na análise TPO, realizada com a amostra 5Ni5CoSi, após cinco horas de reação, mostram diferentes faixas de temperatura de queima do coque depositado bem como diferentes intensidades, sugerindo a existência de carbono residual com arranjo estrutural distinto, bem como diferente quantidade depositada no catalisador, decorrente das condições reacionais.

**Figura 19** - Oxidação a Temperatura Programada (TPO) da amostra 5Ni5CoSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais.



De acordo com a intensidade dos picos nos perfis de TPO, maior deposição de carbono foi obtida na reação realizada na temperatura de 550°C e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 4,0 e em 675°C com uma razão 2,25, concordando com as reações de formação de carbono (II e Boudouard) que sugerem maior produção de carbono em baixas temperaturas. Em

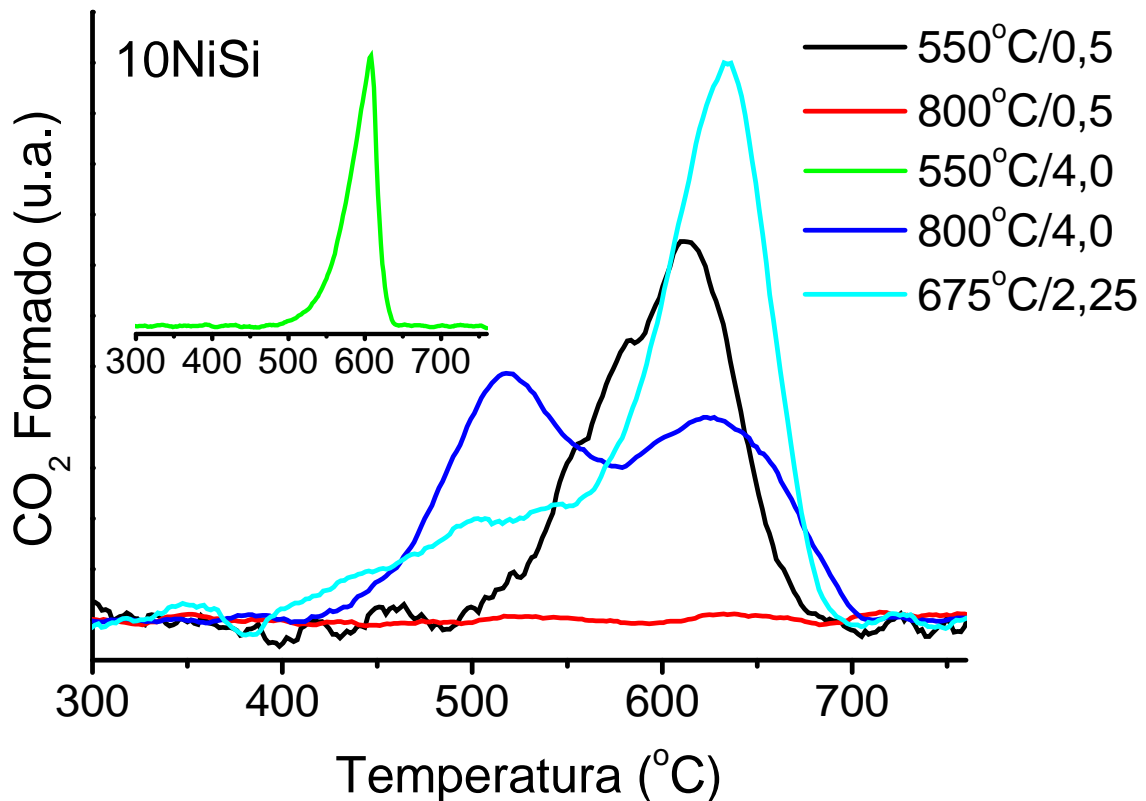
contrapartida a reação realizada na mesma temperatura, de 550°C com razão 0,5, mostrou uma pequena deposição de carbono; o que se deve a elevada quantidade de dióxido de carbono em relação ao metano, favorecendo a reação entre CO<sub>2</sub> e o C proveniente do CH<sub>4</sub>.

Ao observar as reações realizadas na temperatura de 800°C, os perfis sugerem uma pequena quantidade de coque depositado, apenas para a razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 4,0. Portanto, a principal fonte de deposição de carbono em elevada temperatura é a reação de decomposição do metano (reação IV), a qual é favorável em temperaturas elevadas.

As temperaturas de queima do coque apresentadas no gráfico de TPO possuem picos mais intensos de oxidação do carbono na faixa entre 500 e 700°C com exceção da amostra da reação do ponto médio (temperatura de 675°C e razão 2,25) que apresentou ainda picos em temperaturas menores (430°C e 520°C), os quais podem ser referentes à queima de carbono residual contendo oxigênio em sua estrutura. O coque depositado que apresenta oxidação entre as temperaturas 500 e 600°C pode ser referente a carbono amorfo ou nanotubos de carbono com elevado grau de defeitos. No entanto, as bandas de TPO na faixa de temperatura entre 600 e 700°C, pode ser atribuída a queima de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT) (TANG *et al.*, 2001; KITTYANAN *et al.*, 2000) porém de menor grau de defeitos.

A análise de TPO também foi realizada para a amostra 10NiSi, conforme indicado na Figura 20, de forma análoga ao catalisador 5Ni5CoSi observa-se que maior deposição de carbono foi observada para a reação realizada na temperatura de 550°C, razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 4,0 e 675°C com razão 2,25.

**Figura 20** - Oxidação a Temperatura Programada (TPO) da amostra 10NiSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais.

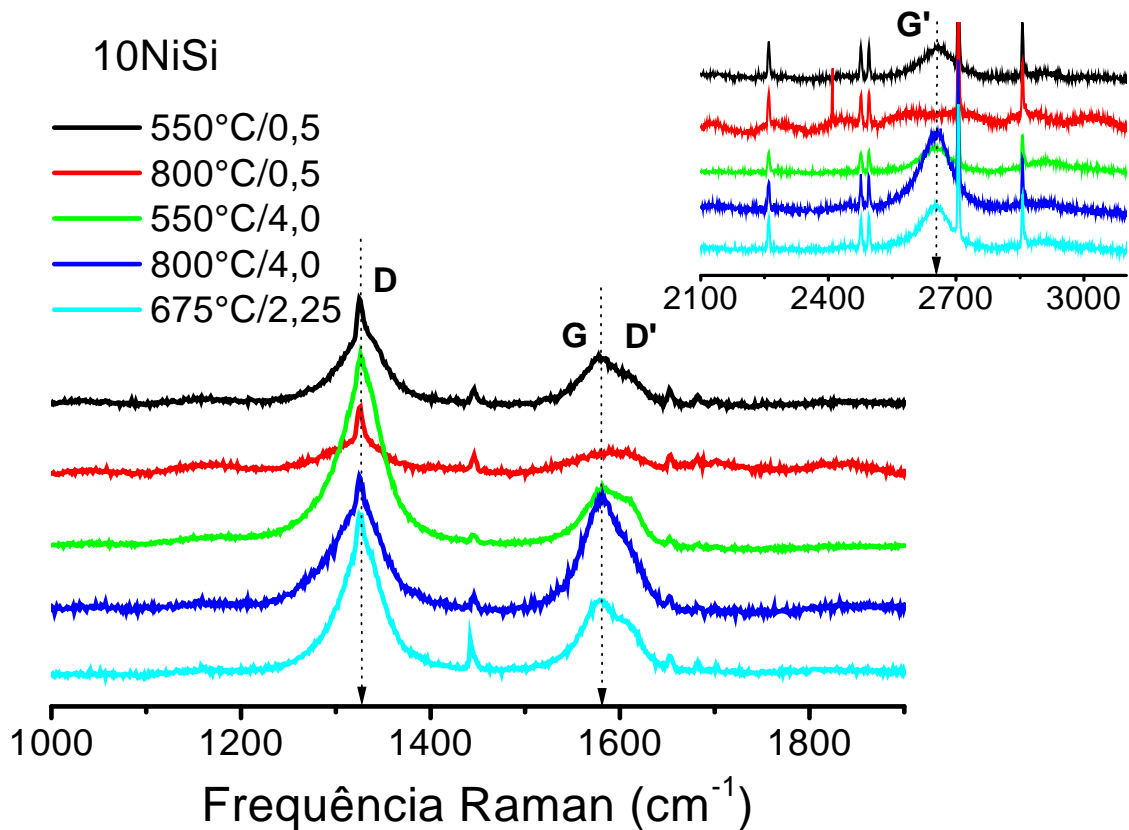


Da mesma forma, a reação realizada na mesma temperatura, de 550°C com razão 0,5, apresentou baixa deposição de carbono. No entanto, diferentemente da amostra 5Ni5CoSi, a reação realizada em 800°C e razão 4,0, o catalisador 10NiSi apresentou dois picos de oxidação (520°C e 625°C), que podem ser referentes a queima de carbono amorfo e/ou de MWNTs com elevado grau de defeitos. Indicando que a composição do catalisador influencia nas propriedades do carbono depositado, conforme já evidenciado na literatura (CHEN *et al.*, 1997; LODENG *et al.*, 1997).

#### 4.8 Espectroscopia Raman

Na Figura 21 está apresentado o resultado da análise de Espectroscopia Raman, realizada com as amostras após os testes catalíticos do catalisador 10NiSi. Através da frequência e intensidade relativa dos picos é possível obter informações relativas a estrutura do coque formado na superfície do catalisador.

**Figura 21** - Espectroscopia Raman das amostras 10NiSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais.



A espectroscopia Raman apresenta bandas originadas por estruturas de forma ordenada, as quais indicam a presença de nanotubos de carbono. A banda D é quase tão larga quanto a banda G, que pode estar relacionado a defeitos de MWNTs e partículas de grafite. Não é observado sinal em baixa frequência (RBM: *radial breathing mode*) dando indícios que o nanotubo possui um diâmetro grande (DRESSELHAUS *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 1999).

A banda G tem duas componentes, a primeira em torno de  $1579 \text{ cm}^{-1}$  associado com o modo de vibração tangencial de grafite ou MWNTs e a segunda próxima a  $1604 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada a banda de defeito induzida em carbono  $\text{sp}^2$  (grafite e MWNTs) denominada D'. O sinal próximo a  $1324 \text{ cm}^{-1}$  refere-se à banda D e é proveniente de defeitos e impureza dos nanotubos de carbono, ou carbono amorfo. Um fraco sinal é observado entre as bandas D e G em  $1446 \text{ cm}^{-1}$  que é identificado como um LO (ótica longitudinal) ou modo defeituoso (DRESSELHAUS *et al.*, 2005; GUPTA *et al.*, 2006). Outro sinal observado no espectro é a banda M, que inclui dois picos,  $1651$  e  $1681 \text{ cm}^{-1}$ , esta é atribuída a vibração do modo infravermelho ativo fora do plano ( $\sigma_{\text{TO}}$ ) em  $867 \text{ cm}^{-1}$  presente em materiais de carbono  $\text{sp}^2$  (BRAR *et al.*, 2002). Observam-se ainda outros sinais que podem ser identificados como processos de segunda ordem: a banda G', em  $2654 \text{ cm}^{-1}$ , e está relacionada ao modo



defeituoso da banda D, e em  $2857\text{ cm}^{-1}$ , a superposição das formas combinadas G+D e a ressonância da forma LO. A presença de dois picos na banda G' pode indicar a presença de nanotubos semicondutores indicando ressonância com dois tipos vHSs (“van Hove singularity”) de um mesmo nanotubo (YELLAMPALLI, 2011).

Portanto, fazendo-se uma relação entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) pode-se obter valores que fornecem informações relativas à qualidade dos nanotubos de carbono; de modo que quanto menor a razão  $I_D/I_G$  melhor será a qualidade dos nanotubos gerados (ALMEIDA *et al.*, 2005; SHANOV; YUN; SCHULZ, 2006). A relação entre bandas D e G está apresentada na Tabela 6.

**Tabela 6** - Relação entre as bandas D e G na análise de espectroscopia Raman.

T (°C)	Razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
550	0,5	2,26
800	0,5	3,74
550	4,0	3,38
800	4,0	1,12
675	2,25	2,27

Através da razão entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) indicada na Tabela 6 observa-se uma melhor qualidade dos nanotubos de carbono na reação realizada na temperatura de  $800^\circ\text{C}$  e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 4,0.

A Tabela 6 indica que, tanto a temperatura reacional quanto a razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> apresentam efeito sobre a organização do coque depositado. No entanto, o coque depositado em baixa temperatura ( $550^\circ\text{C}$ ) sofre pouca influência, em termos de qualidade, ao se variar a razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> de 0,5 para 4,0. Em ambas as condições se observam baixa qualidade do coque depositado, o que corrobora com os perfis de TPO. Por outro lado, ao se variar a razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> de 0,5 para 4,0, na temperatura reacional de  $800^\circ\text{C}$ , se observa um decréscimo significativo da razão  $I_D/I_G$ , sugerindo a obtenção de coque de superior organização estrutural. Efeito similar é obtido ao se variar a temperatura reacional de  $550^\circ\text{C}$  para  $800^\circ\text{C}$ , mantendo fixa em 4,0 a razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>.

Mantendo-se a razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  em 0,5 e variando-se a temperatura (550 para  $800^\circ\text{C}$ ), a razão  $I_D/I_G$  obtida mostra um acréscimo, quando se esperaria um decréscimo ou que o valor fosse mais próximo. Porém com base no resultado de TPO para a amostra obtida após o teste a  $800^\circ\text{C}$  e razão 0,5 entre  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , esta condição apresenta uma baixa quantidade de coque, não sendo detectada no TPO, tendo também um fraco sinal no Raman. Deste modo a medida ou estimativa das intensidades relativas estão mais propícias ao efeito de linha base.

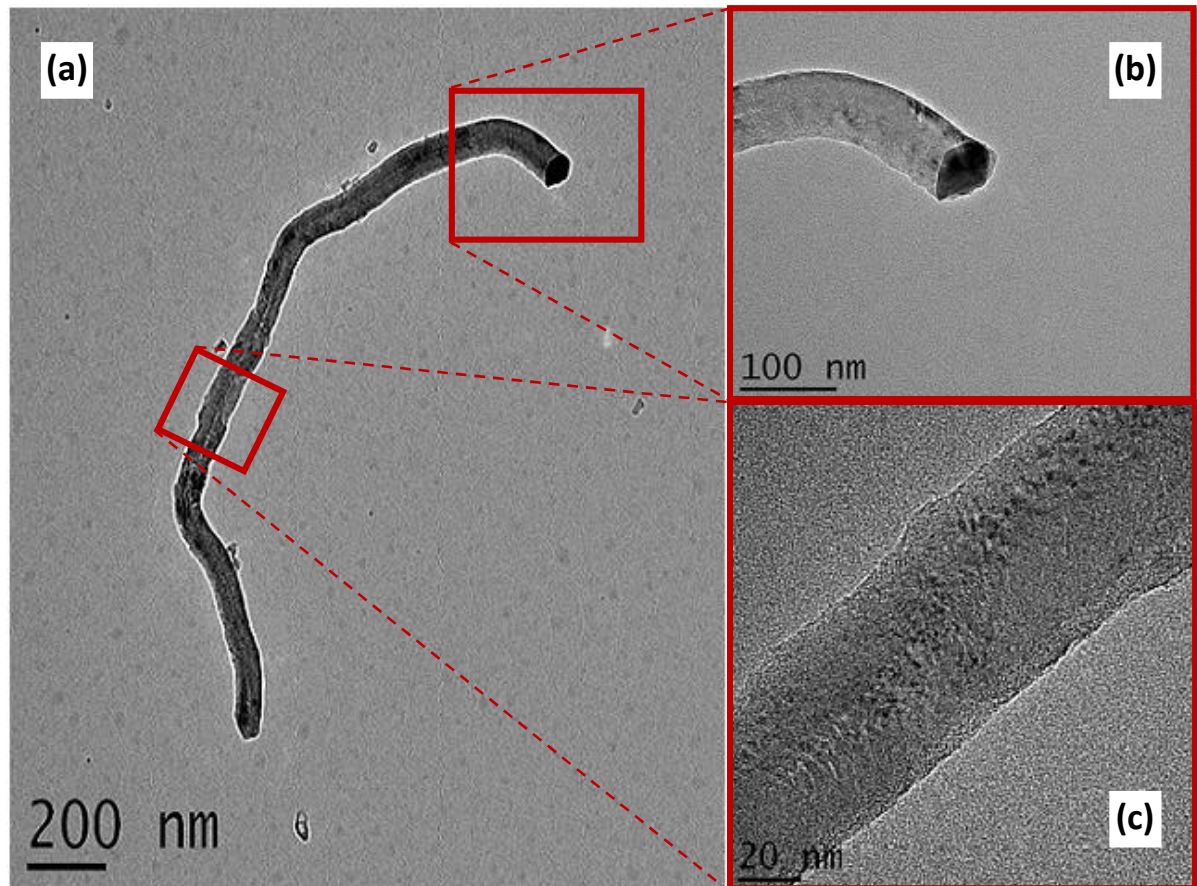
Para maiores informações a respeito do carbono depositado no catalisador (tipo e quantidade), faz-se necessário realizar análises microscópicas (transmissão – TEM e varredura – MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA).

#### **4.9 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que fornece a possibilidade de ampliação com resolução da ordem de 1000X superiores ao da microscopia óptica. Essa técnica foi realizada com o objetivo de observar a morfologia do carbono formado durante o teste catalítico e, deste modo, evidenciar os resultados do TPO.

Nas Figuras 22, 23 e 24 encontram-se as imagens realizadas com o material pós-teste das reações ocorridas nas temperaturas de  $550^\circ\text{C}$  (Figura 22 e 23) e  $800^\circ\text{C}$  (Figura 24) ambas realizadas com razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 4,0 para o catalisador 5Ni5CoSi.

**Figura 22** - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) do catalisador 5Ni5CoSi, após teste catalítico realizado em 550°C e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 4,0.

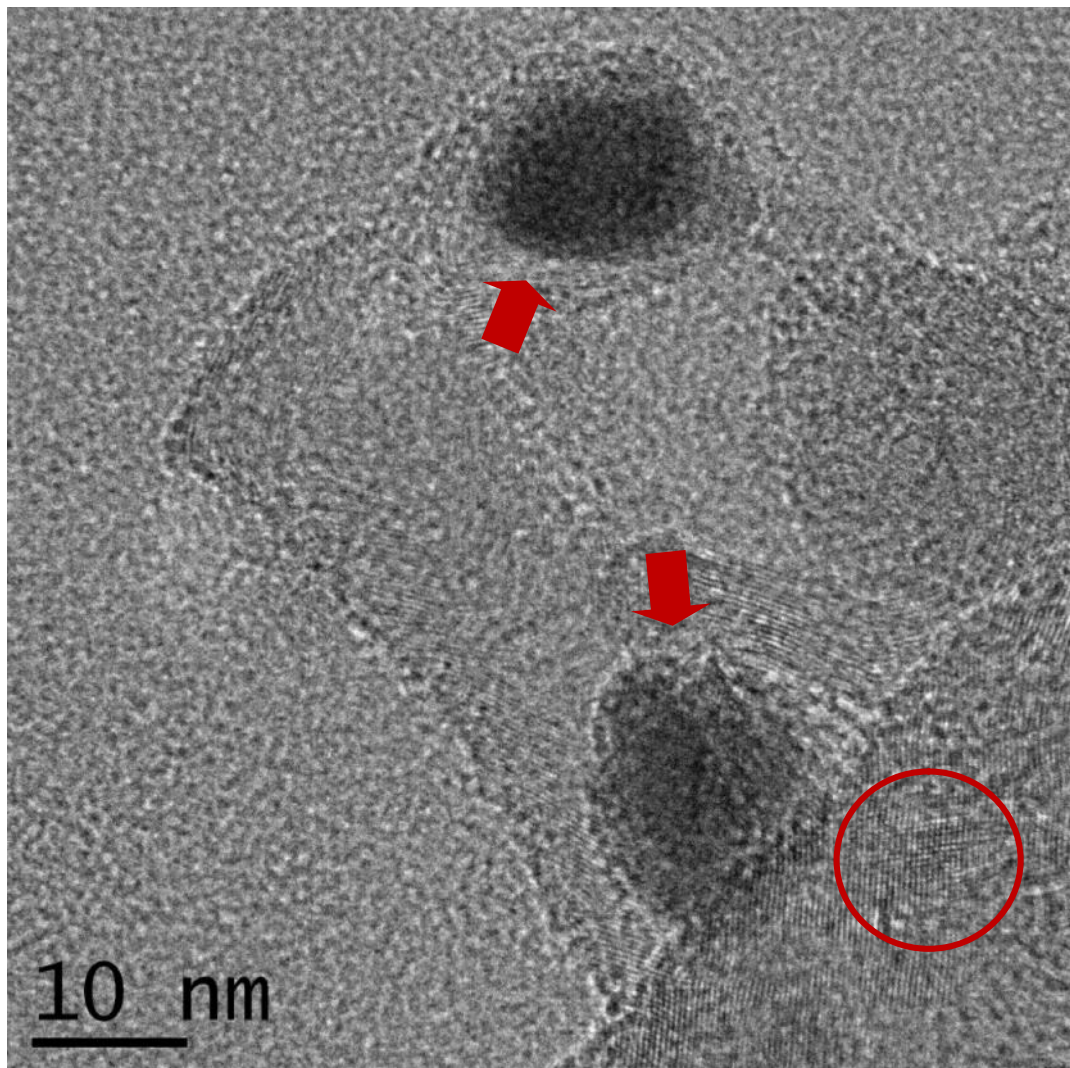


A imagem da Figura 22a sugere a presença de nanotubos de carbono, no entanto, na Figura 22b e 22c observa-se a ausência de cavidade interna no material formado, sugerindo que a estrutura formada pode estar relacionada a outra classe de carbonos nanoestruturados, as nanofibras de carbono, visto que essa é a principal diferença entre essas estruturas. As nanofibras de carbono podem ser de diferentes tipos, segundo a disposição dos planos de grafeno: em forma de fita (*ribbon-like*), de modo que as camadas de grafeno encontram-se paralelas ao eixo de crescimento; em forma de plaquetas (*plaquets-like*), em que as folhas de grafeno são perpendiculares ao eixo de crescimento e, em forma de espinha (*herringbone nanofibers*) que apresentam camadas empacotadas obliquamente em relação ao eixo de crescimento da nanofibra. Outra característica em que é possível diferenciar-se nanotubos de nanofibras é o fato de que o diâmetro desses últimos são, em geral, maiores que os apresentados pelos nanotubos, sendo possível alcançar 500 nm (SERP; CORRIAS; KALCK, 2003).

Acredita-se que o crescimento da estrutura observada na Figura 22 seja em forma de plaquetas, visto que na Figura 22b, as camadas estão dispostas perpendicularmente ao seu

eixo de crescimento. A Figura 23, oriunda de outra parte da amostra, indica a presença de várias camadas de grafeno, entrelaçadas, conforme destacado pela circunferência, assim como apresenta partículas mais escuras, indicado pelas setas largas, que pode ser referente a partículas do catalisador, que se moveu com a sobreposição das camadas de carbono durante o crescimento da nanofibra de carbono.

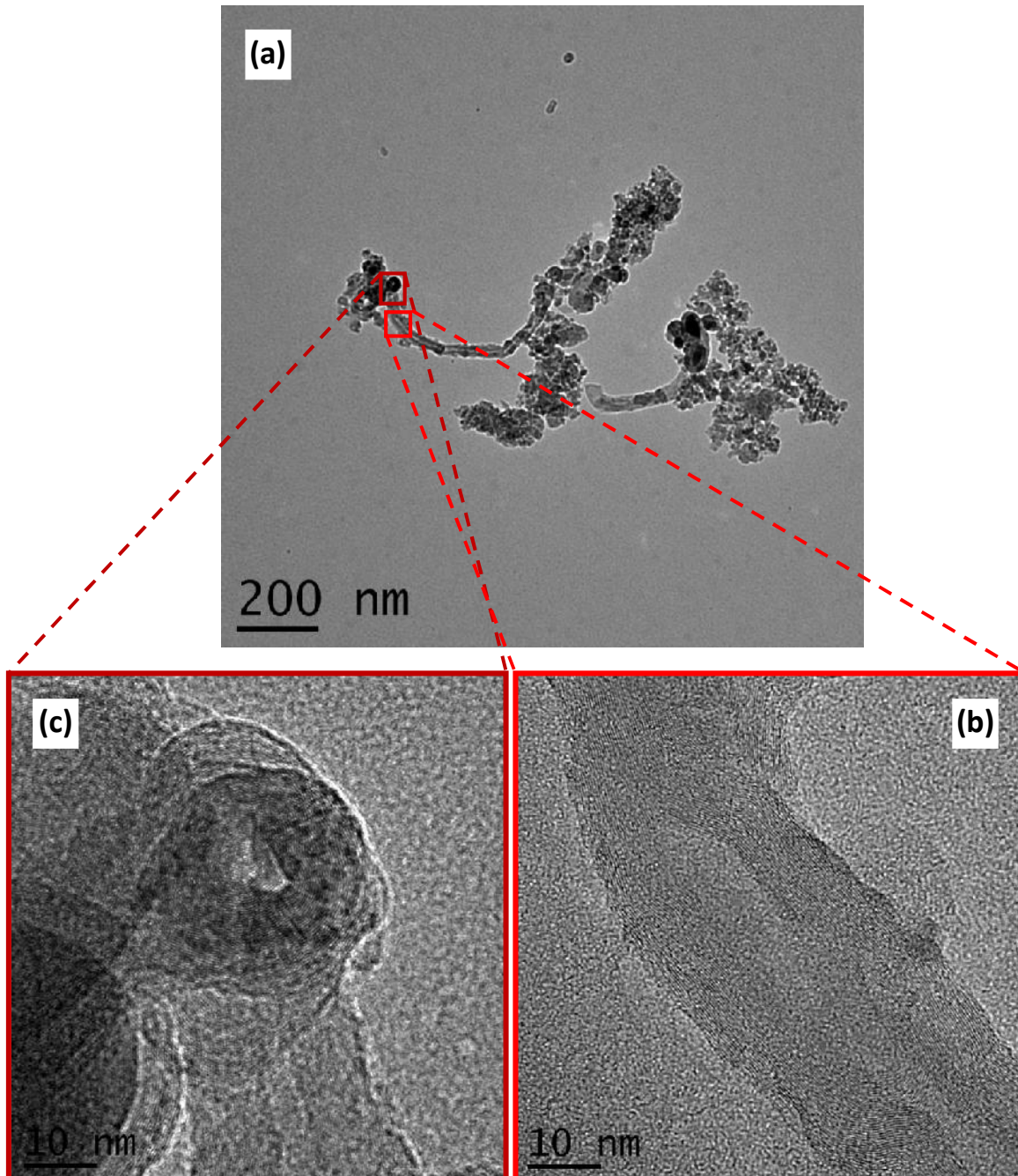
**Figura 23** - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) do catalisador 5Ni5CoSi, após teste catalítico realizado em 550°C e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 4,0.



Conforme citado anteriormente, a figura a seguir, Figura 24, diz respeito a amostra do teste realizado na temperatura de 800°C e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 4,0 para o catalisador 5Ni5CoSi.



**Figura 24** - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) do catalisador 5Ni5CoSi, após teste catalítico realizado em 800°C e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 4,0.



Diferentemente da figura apresentada anteriormente, as imagens presentes na Figura 24, referem-se à formação de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWNTs), em que se observa, na Figura 24a, um elevado grau de defeitos, e nas Figuras 24b e 24c verifica-se a existência de várias camadas de grafeno.

#### 4.10 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Na Tabela 7 a seguir encontra-se o resultado da análise de EDX obtido a partir da análise de microscopia eletrônica de transmissão realizada para as duas amostras.

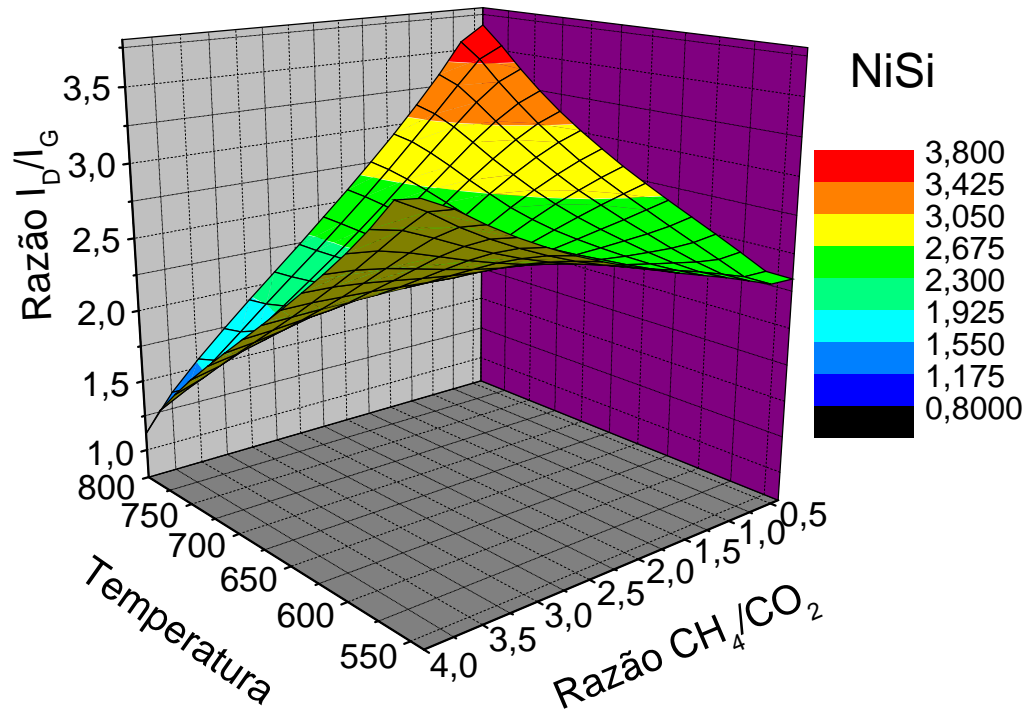
**Tabela 7** - Composição química das amostras após teste catalítico.

Elemento	Peso (%)	
	550°C/4,0	800°C/4,0
Co	38,27	50,22
Ni	61,72	49,78

Os valores obtidos na análise de EDX foram realizados a partir da ponta da partícula do material formado, conforme ilustrado anteriormente na TEM. Os diferentes valores observados de níquel e cobalto na análise apresentada devem-se a heterogeneidade da amostra.

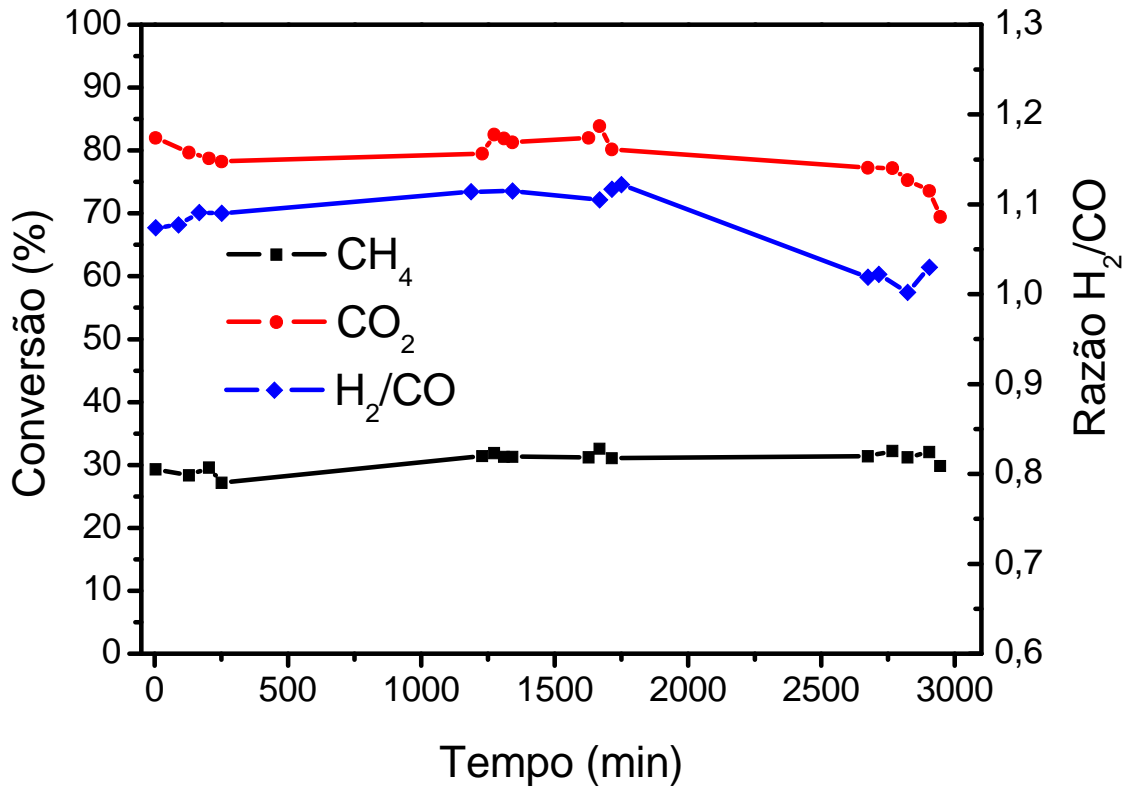
Após observar os resultados dos testes catalíticos e suas caracterizações, fez-se um teste catalítico de longa duração com o catalisador 10NiSi na temperatura de 750°C e utilizando razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3,0$  com o objetivo de verificar a estabilidade do catalisador e melhor qualidade na produção de carbono. Esta nova condição para a reação foi escolhida a partir do resultado da razão  $I_D/I_G$  obtidos com a espectroscopia Raman. A tendência da razão  $I_D/I_G$  está ilustrada na Figura 25, em função da temperatura e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ .

**Figura 25** - Tendência da razão  $I_D/I_G$  em função da temperatura e razão  $CH_4/CO_2$  para o catalisador 10NiSi.



O teste de estabilidade foi realizado por um período de 50 horas e seu resultado está apresentado na Figura 26. O material apresentou conversão de metano e dióxido de carbono próximo a 30 e 80% respectivamente e razão  $H_2/CO$  próximo a unidade. Estes resultados eram esperados para esta condição tendo em vista os resultados dos gráficos de superfície dos testes obtidos feitos com menor tempo de reação.

**Figura 26** - Teste de estabilidade (50 h) realizado na temperatura de 750°C e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 3,0 para o catalisador 10NiSi.



Após o teste catalítico de estabilidade a amostra foi submetida à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar a deposição de carbono.

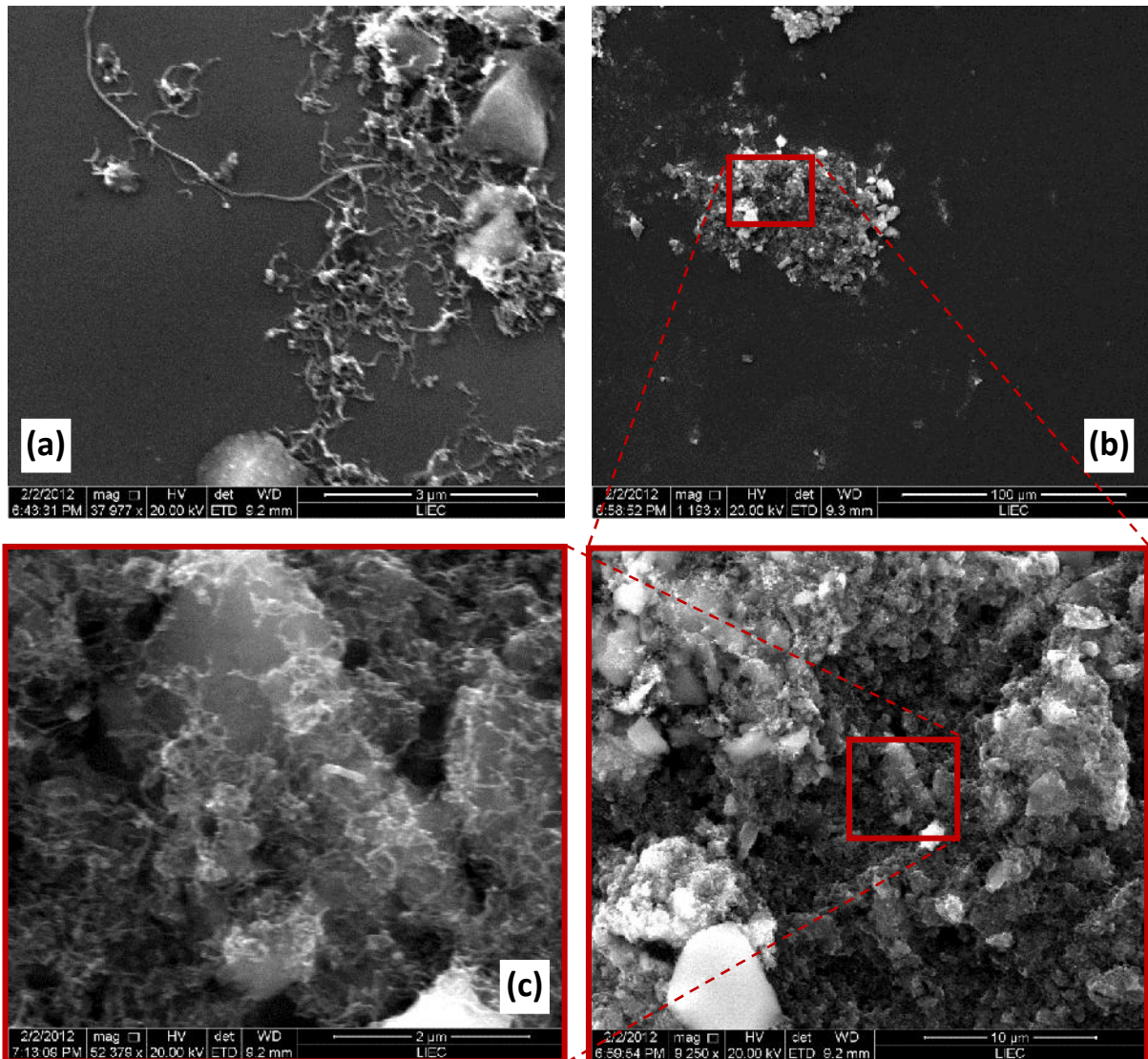
#### 4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de Varredura é uma das técnicas utilizadas para observar e analisar características microestruturais de materiais sólidos. Deste modo, utilizou-se esta técnica com o objetivo de observar a morfologia do carbono formado durante o teste catalítico e, deste modo, confirmar os resultados do TPO e Raman.

Na Figura 27 estão apresentadas as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão (MEV) realizadas com o material pós-teste da reação do teste de estabilidade (50 h) ocorrido na temperatura de 750°C com razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 3,0 para o catalisador 10NiSi.



**Figura 27** - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador 10NiSi, após teste catalítico de estabilidade realizado em 750°C e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 3,0.



Ao observar as imagens da Figura 27, verifica-se a formação de filamentos semelhantes a nanotubos de carbono, concordando com os resultados obtidos por Raman e TPO. No entanto outras análises estão em andamento a fim de confirmar esses resultados.

#### 4.12 Efeito da Adição do Cobalto

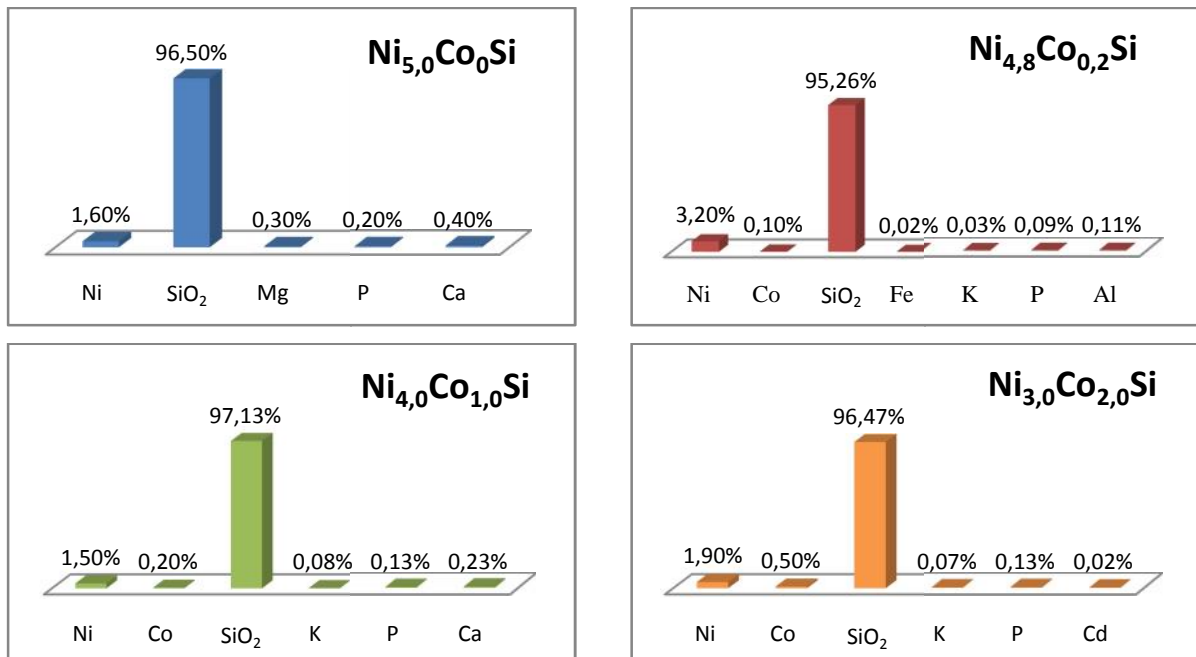
Diante dos resultados obtidos com os catalisadores 10NiSi, 10CoSi e 5Ni5CoSi, realizou-se a síntese de uma nova série de catalisadores, com diferentes proporções entre níquel e cobalto, com o intuito de verificar a sinergia entre esses metais. As proporções e nomenclatura utilizadas para as novas amostras estão descritas na Tabela 8 abaixo.

**Tabela 8** - Composição dos novos catalisadores contendo níquel e cobalto.

Porcentagem dos metais		Amostra
Ni (%)	Co (%)	
5,0	0	Ni <sub>5,0</sub> Co <sub>0</sub> Si
4,8	0,2	Ni <sub>4,8</sub> Co <sub>0,2</sub> Si
4,0	1,0	Ni <sub>4,0</sub> Co <sub>1,0</sub> Si
3,0	2,0	Ni <sub>3,0</sub> Co <sub>2,0</sub> Si

Os novos materiais foram sintetizados de modo semelhante aos preparados na primeira etapa do trabalho. Após o processo de síntese, esses catalisadores foram caracterizados por Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e Redução a Temperatura Programada (TPR), sendo posteriormente testados na reação de Reforma a Seco do Metano.

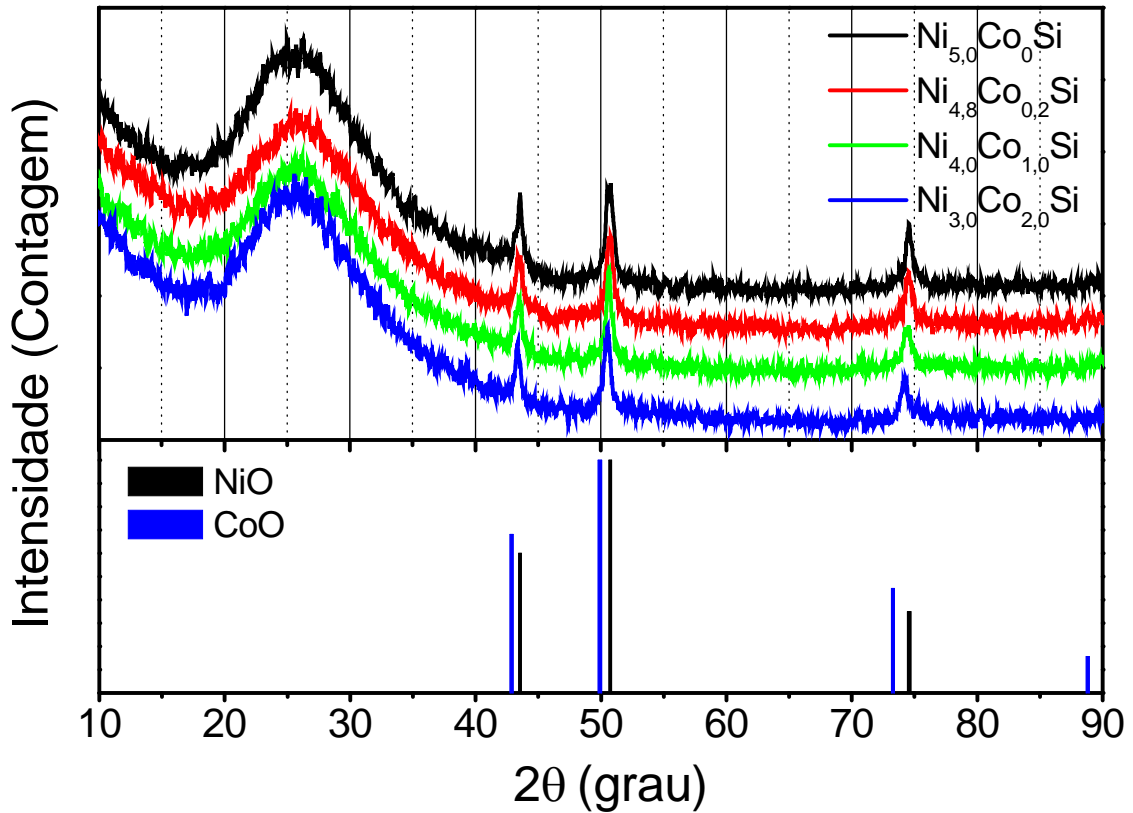
A Figura 28 apresenta o resultado da análise de fluorescência de raios-X para as novas amostras.

**Figura 28** - FRX dos novos catalisadores após calcinação a 850°C/ar.

De modo semelhante ao ocorrido na primeira etapa do trabalho, as amostras não atingiram o percentual esperado, conforme apresentado na Tabela 8, de modo que todas apresentam o mesmo erro experimental.

Como forma de identificar as fases formadas durante o processo de síntese, realizou-se a difração de raios-X, presente na Figura 29.

Figura 29 - DRX dos novos catalisadores após calcinação a 850°C/ar. Série com maior teor de níquel.



Os difratogramas das novas amostras apresentam apenas a formação da fase de óxido de níquel (NiO, JCPDS 22-1189). Não sendo identificada claramente a formação de outra fase devido a pequena quantidade presente do segundo elemento (Co).

No entanto, observa-se um pequeno deslocamento nos máximos de  $2\theta$  para valores inferiores, principalmente para as amostras  $\text{Ni}_{4,0}\text{Co}_{1,0}\text{Si}$  e  $\text{Ni}_{3,0}\text{Co}_{2,0}\text{Si}$ . Tal deslocamento sugere a formação da fase óxido de cobalto conforme o padrão de difração inserido (CoO, JCPDS 075-0418).

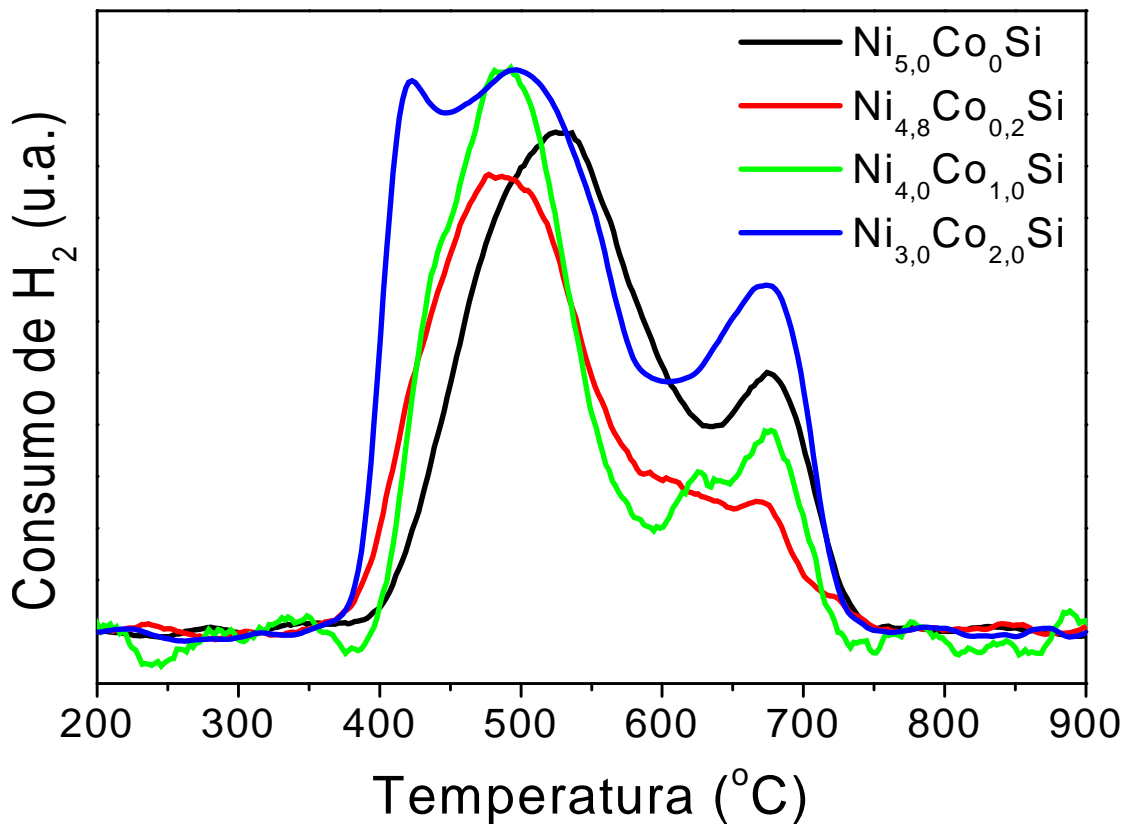
Por outro lado, apesar de tal indício, fez-se o refinamento das amostras de modo a encontrar o valor do diâmetro das partículas considerando apenas o óxido de níquel, cujos resultados estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Resultados do diâmetro de partícula das amostras obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Fase cristalina (NiO)	Amostras			
	Ni <sub>5,0</sub> Co <sub>0</sub> Si	Ni <sub>4,8</sub> Co <sub>0,2</sub> Si	Ni <sub>4,0</sub> Co <sub>1,0</sub> Si	Ni <sub>3,0</sub> Co <sub>2,0</sub> Si
Diâmetro (nm)	63 (4,2)	17 (2,2)	23 (4,6)	19 (5,4)

A amostra Ni<sub>5,0</sub>Co<sub>0</sub>Si possui um elevado tamanho de partícula, enquanto que as demais amostras apresentam um valor bem menor. Tal acontecimento pode refletir no desempenho catalítico, visto que em uma determinada massa de material que possui uma partícula, maior será a área de contato dos gases com o metal.

Fez-se ainda a análise de TPR (Figura 30), e observa-se que as amostras Ni<sub>4,8</sub>Co<sub>0,2</sub>Si, Ni<sub>4,0</sub>Co<sub>1,0</sub>Si e Ni<sub>3,0</sub>Co<sub>2,0</sub>Si, apresentam picos de consumo de H<sub>2</sub> na mesma faixa de temperatura (520 e 670°C), tais picos referem-se a redução do óxido de níquel.

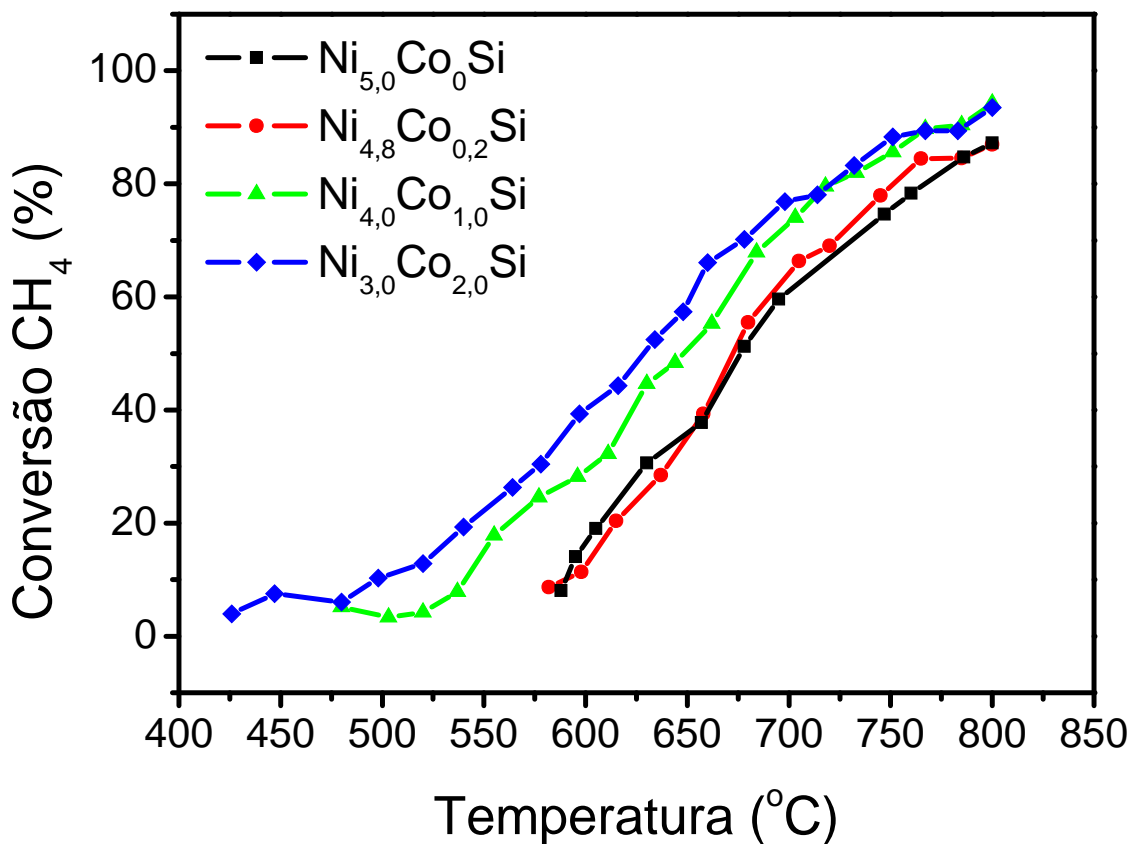
**Figura 30** - TPR dos novos catalisadores após calcinação a 850°C/ar.

No entanto, as amostras contendo cobalto em sua composição apontam para deslocamento do primeiro máximo de consumo de H<sub>2</sub> de 520°C para 480°C. Adicionalmente,

de modo mais evidente para a amostra  $\text{Ni}_{3,0}\text{Co}_{2,0}\text{Si}$ , além dos picos em 480 e 670°C, semelhante as demais, esta possui uma banda de consumo próximo a 420°C, que pode estar relacionado a redução parcial do óxido de cobalto ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ).

Após as caracterizações, da mesma forma que na primeira etapa do trabalho, as novas amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 400-800°C, conforme mostrado na Figura 31, em teste microcatalítico da reforma a seco do metano.

**Figura 31** - Conversão de  $\text{CH}_4$  com aumento da temperatura para as amostras com maior teor de níquel, na razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ .



Ao observar a Figura 31, vê-se que o acréscimo do teor de cobalto na composição das amostras promove um aumento na conversão de  $\text{CH}_4$  em conjunto com a diminuição da temperatura mínima inicial na qual se observa conversão. Evidenciando, deste modo, a influência positiva do cobalto quando combinado com o níquel. Vale ressaltar que o catalisador contendo apenas cobalto ( $10\text{CoSi}$ ), converteu metano apenas a partir de 700°C (Figura 13, pg 32). Portanto, os resultados apresentados na Figura 31 apontam para um efeito sinérgico do cobalto quando combinado com níquel.

O resultado do teste catalítico também pode relacionar-se com o diâmetro das partículas apresentado anteriormente, pois de um modo geral, as amostras com menor diâmetros apresentaram melhores resultados.

## 5 CONCLUSÃO

Os testes catalíticos sugerem que realizar a reação com o catalisador 5Ni5CoSi em elevadas temperaturas (800°C), seja em razões CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> altas ou baixas, favorece a conversão de dióxido de carbono. No entanto, pensando em uma produção de gás de síntese com razão H<sub>2</sub>/CO próxima da unidade, a condição mais favorável é trabalhar com os valores intermediários (675°C). Diferentemente, os testes com o catalisador 10NiSi sugerem que a reação seja realizada em temperatura e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> elevadas (800°C e 4,0 respectivamente) como forma de favorecer o consumo de CO<sub>2</sub>. Porém, a condição reacional ideal para maior produção de gás de síntese, com razão H<sub>2</sub>/CO também próximo da unidade, seria com alta composição reacional (4,0), porém em baixa temperatura (550°C).

Dentre os testes realizados, o catalisador 5Ni5CoSi mostrou-se superior e observa-se que a reação na temperatura de 800°C e composição CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual 0,5, apresenta conversão de metano e dióxido de carbono acima de 90% e razão H<sub>2</sub>/CO próximo a 0,7, que é interessante para a reação de Fischer-Tropsch. Contudo, em tal condição quase não foi observado deposição de coque.

As análises microscópicas (TEM e MEV) realizadas com os materiais pós-teste evidenciaram formação de estruturas de carbono em sua superfície e comprovou-se que as diferenças na composição do catalisador e/ou condições reacionais interferem no tipo de carbono formado.

Os resultados apresentados apontam para a possibilidade de se obter elevado consumo de CO<sub>2</sub> (próximo a 90%) com produção de gás de síntese e de estruturas de carbono. Portanto, esse processo, em baixa escala, pode ser utilizado como meio para fixação de CO<sub>2</sub>.

Os materiais sintetizados em diferentes proporções de níquel e cobalto evidenciaram que o cobalto influencia diretamente no rendimento do catalisador, sendo necessário um estudo mais aprofundado com esses materiais a fim de verificar a sinergia desses metais.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, R. M.; VALENTINI, A.; GONÇALVES, N. S.; NODA, L. K. Nanotubos de carbono a partir da decomposição do metano sobre níquel suportado em sílica. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13., CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 3., 2005, Foz do Iguaçu. Anais...* São Paulo: Sociedade Brasileira de Catálise, 2005. p. 295-299.
- AVOURIS, P.; Carbon Nanotube Electronics. **Physics World**, v. 20, p. 40, mar. 2007.
- BARROS, E. B.; JORIO, A.; SAMSONIDZE, G. G.; CAPAZ, R. B.; SOUZA FILHO, A. Gomes de.; MENDES FILHO, J.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 431, p. 261-302, set. 2006.
- BELIN, T.; EPRON, F.; Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, p. 105-118, feb. 2005.
- BRAR, V. W.; SAMSONIDZE, GE. G.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; SWAN, A. K.; ÜNLÜ, M. S.; GOLDBERG, B. B.; SOUZA FILHO, A. G.; JORIO, A.; Second-order harmonic and combination modes in graphite, single-wall carbon nanotube bundles, and isolated single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 66, n. 15, p. 155418-155427, 2002.
- CAPAZ, R. B., CHACHAM, H.; Nanotubos e a nova era do carbono. **Ciência Hoje**, v. 33, n. 198, p. 20-27, out. 2003. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br/revista-ch/revista-ch-2003/198>>. Acesso em: 26 jun. 2010.
- CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; ARAÚJO, G. C. L.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 935-942, 2002.
- CHEN, P.; ZHANG, H. -B.; LIN, G. -D.; HONG, Q.; TSAI, K. R.; Growth carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> or CO on a Ni-MgO catalyst. **Carbon**, v. 35, p. 1495-1501, 1997.
- CHRISTOFOLETTI, T.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M.; Methane steam reforming on supported and non-supported molybdenum carbides. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, p. 97-103, 2005.
- COLOMER, J. -F.; BISTER, G.; WILLEMS, I.; KÓNYA, Z.; FONSECA, A.; NAGY, J. B.; TENDELOO, G. V.; Synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons. **Chemical Communication**, v. 14, p. 1343-1344, 1999.
- CULLITY, B. D.; Elements of X-Ray Diffraction, 2.ed, **Addison-Wesley**, 1978. 569p.



CUNHA E SILVA, R. M. da; NASCIMENTO FILHO, V. F. do; APOLONI, C. R.; Fluorescência de raios-X por dispersão em energia. **Publicação Técnica**, Paraná, UEL, mar. 2004. Disponível em <www.fisica.uel.br/GFNA>. Acesso em: 21 maio 2010.

DAI, H.; RINZLER, A. G.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E.; Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. **Chemical Physics Letters**, v. 260, p. 471-475, 1996.

DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C.; Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, p. 135-150, 2003.

DECK, C. P.; VECCHIO, K.; Growth mechanism of vapor phase CVD-grown multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p. 2608-2617, out. 2005.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P.; Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications. **Springer Series in Topics in Applied Physics**, v. 80, Berlin: Springer, 2001. 448p.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A. Gomes de.; SAITO, R.; Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, p. 2043-2061, 2002.

DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; SAITO, R.; Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman Spectroscopy. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v.1, p. 89-108, 2010.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A.; Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47-99, 2005.

DRY, M. E.; The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. **Catalysis Today**, v. 71, p. 227-241, 2002.

EDWARDS, J. H.; MAITRA, A. M.; The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. **Fuel Processing Technology**, v. 42, p. 269-289, 1995.

ESCONJAUREGUI, S.; WHELAN, C. M.; MAEX, K.; The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies. **Carbon**, v. 47, p. 659-669, mar. 2009.

FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. D.; Advances in CO<sub>2</sub> capture technology – The U.S. Department of energy's carbon sequestration program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 9-20, 2008.

GAVILLET, J.; LOISEAU, A.; DUCASTELLE, F.; THAIR, S.; BERNIER, P.; STÉPHAN, O.; THIBAUT, J.; CHARLIER, J. -C.; Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, p. 1649-1663, ago. 2002.

GUPTA, A.; CHEN, G.; JOSHI, P.; TADIGADAPA, S.; EKLUND, P. C.; Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. **Nano Letters**, v. 6, n. 12, p. 2667-2673, nov. 2006.

IJJIMA, S.; Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

KEULEN, A. N. J. van; HEGARTY, M. E. S.; ROSS, J. R. H.; OOSTERKAMP, P. F. van der; The development of platinum-zirconia catalysts for the CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 107, p. 537-546, 1997.

KITIYANAN, B.; ALVAREZ, N. E.; HARWELL, J. H.; RESASCO, D. E.; Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 317, p. 497-503, 2000.

KONG, J.; CASSELL, A. M.; DAI, H.; Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 292, p. 567-574, 1998.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E.; C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.

LEE, C.; KIM, D.; LEE, T.; CHOI, Y. C.; PARK, Y.; KIM, W.; LEE, Y.; CHOI, W.; LEE, N.; KIM, J.; CHOI, Y. G.; KIM, J.; Synthesis of uniform distributed carbon nanotubes on a large area Si substrates by thermal chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 12, p. 1721-1723, 1999.

LODENG, R.; BARRÈ-CHASSONERY, M.; FATHI, M.; ROKSTAD, O. A.; OLMEN, A.; Carbon formation from decomposition of CH<sub>4</sub> on supported Ni catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis – Catalyst Deactivation**, v. 111, p. 561-566, 1997.

MCEUEN, P. L.; FUHRER, M. S.; PARK, H.; Single-Walled Carbon Nanotube Electronics. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, v. 1, n. 1, p. 78-85, mar. 2002.

NIEMANTSVERDRIET, J. W.; **Spectroscopy in Catalysis: An Introduction**, 3.ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2007. 345 p. ISBN 978-3-527-31651-9.

PAN, Y. X.; LIU, C. J.; SHI, P.; **Journal of Power Sources**, v. 176, p. 46-53, 2008.

PARADISE, M.; GOSWAMI, T.; Carbon nanotubes – Production and industrial applications. **Materials and Design**, v. 28, p. 1477-1489, 2007.

PARADISE, M.; GOSWAMI, T.; Carbon nanotubes – Production and industrial applications. **Materials and Design**, v. 28, p. 1477-1489, 2007.

PIMENTA, M. A.; MARUCCI, A.; EMPEDOCLES, S. A.; BAWENDI, M. G.; HANLON, E. B.; RAO, A. M.; EKLUND, P. C.; SMALLEY, R. E.; DRESSSELHAUS, G.; DRESSSELHAUS, M. S.; Raman modes of metallic carbon nanotubes. **Physical Review B: Condensed Matter Materials Physics**, v. 58, 16016-16019, dec. 1998.

PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A.; SASAKI, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; Highly stable dealuminated zeolite support for the production of hydrogen by dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 156-168, 2009.

POMPEO, F.; NICHIO, N. N.; GONZÁLEZ, M. G.; MONTES, M.; Characterization of Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/Li-SiO<sub>2</sub> catalysts for methane dry reforming. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 856–862, 2005.

ROMERO, J. G. V.; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G.; ROSOLEN, J. M.; Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 59-61, 2002.

ROSS, J. R. H.; VAN KEULEN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; SESHAN, K.; The catalytic conversion of natural gas to useful products. **Catalysis Today**, v. 30, p. 193-199, 1996.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; New aspects of syngas production and use. **Catalysis Today**, v. 63, p. 159-164, 2000.

RYU, J. -C.; LEE, D. -H.; KANG, K. -S.; PARK, C. -S.; KIM, J. -W.; KIM; Y. -H.; Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, p. 252-260, 2008.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; Physical properties of carbon nanotubes. **Imperial College Press**: London, 1998. 259p.

SANTOS, L. P. S. dos; **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO<sub>3</sub> nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; Efeito do Teor Metálico em Catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aplicados à Reação de Reforma a Vapor de Etanol. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 587-590, 2005.

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P.; Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**. v. 253, p. 337-358, 2003.

SHANOV, V.; YUN, Y. -H.; SCHULZ, M. J.; Synthesis and characterization of carbon nanotube materials: Review. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 41, n. 4, p. 377-390, 2006.

SOUZA FILHO, A. G.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R.; SWAN, A. K.; UNLU, M. S.; GOLDBERG, B. B.; HAFNER, J. H.; LIEBER, C. M.; PIMENTA, M. A.; **Physical Review B: Condensed Matter Materials Physics**, v. 65, 035404, 2002.

SOUZA FILHO, A. G. de; FAGAN, S. B.; Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, set. 2007.

TANG, S.; ZHONG, Z.; XIONG, Z.; SUN, L.; LIU, L.; LIN, J.; SHEN, Z. X.; TAN, K. L.; Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> over Mo/Co/MgO catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 350, p. 19-26, 2001.

VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; SCHREINER, W. H.; LISBOA-FILHO, P. N.; Estudo microestrutural do Catalisador Ni/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Efeito da adição de CeO<sub>2</sub> na reforma do metano com dióxido de carbono; **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 648-654, 2003.

WANG, S. B.; LU, G. Q.; Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. **Energy Fuels**, v. 10, p. 896-904, 1996.

WARMING Climate change – the facts. **Met Office**, 2009. Disponível em: <[http://www.metoffice.gov.uk/media/pdf/p/a/quick\\_guide.pdf](http://www.metoffice.gov.uk/media/pdf/p/a/quick_guide.pdf)>. Acesso em: 08 jun. 2011.

YELLAMPALLI, Siva. **Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications**. 1. ed. Croácia: InTech. 2011. 514 p.